

ANÁLISE DE CAMADAS E MISTURAS DE PIGMENTOS EM OBRAS DE ARTES
UTILIZANDO A TÉCNICA $K\alpha/K\beta$ POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Lais Nogueira Corrêa e Castro

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Engenharia Nuclear, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do título de
Doutor em Engenharia Nuclear.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes
Cristiane Ferreira Calza

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

ANÁLISE DE CAMADAS E MISTURAS DE PIGMENTOS EM OBRAS DE ARTES
UTILIZANDO A TÉCNICA $K\alpha/K\beta$ POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Lais Nogueira Corrêa e Castro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA NUCLEAR.

Examinada por:

Prof. Ricardo Tadeu Lopes, D.Sc.

Prof. Marcelino José dos Anjos, D.Sc.

Prof. Edgar Francisco Oliveira de Jesus, D.Sc.

Prof. Renato Pereira de Freitas, D.Sc.

Prof. Davi Ferreira de Oliveira, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
FEVEREIRO DE 2019

Castro, Lais Nogueira Corrêa e

Análise de camadas e misturas de pigmentos em obras de artes utilizando a técnica $K\alpha/K\beta$ por fluorescência de raios X / Lais Nogueira Corrêa e Castro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XVIII, 128 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Nuclear, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 104 – 111.

1. Fluorescência de Raios X. 2. Sistema Portátil. 3. Arqueometria. I. Lopes, Ricardo Tadeu *et al.* Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Nuclear. III. Título.

*À minha mãe, Maria Aparecida Nogueira (in memorian),
Por todo amor, carinho e dedicação;
A meu pai Marcos Alves, por todo respeito,
exemplo, ensinamento, compreensão
e muito apoio nos momentos difíceis.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar sabedoria e força nos momentos de dificuldade e por estar sempre direcionando meus caminhos.

Aos meus pais, Maria Aparecida Nogueira Corrêa e Castro (*in memoriam*) e Marcos Alves Corrêa e Castro pelo imenso apoio e encorajamento que me deram desde o início até o fim deste trabalho, sempre acreditando em minha capacidade. Meu infinito agradecimento por todo amor incondicional.

Ao meu orientador, Professor Ricardo Tadeu Lopes pela orientação, incentivo, apoio, paciência, pela oportunidade de crescimento profissional e pela oportunidade de desenvolver este trabalho de pesquisa no Laboratório de Instrumentação Nuclear (LIN).

Ao Professor Edgar que em um momento crítico na execução deste trabalho se propôs a me ajudar, com seus conhecimentos de detectores, sempre pronto a me ouvir e esclarecer minhas dúvidas, o meu eterno agradecimento.

Ao professor Marcelino, por analisar meu trabalho e com seu vasto conhecimento na área de fluorescência de raios X me deu muitas dicas importantes para elaboração deste.

À Cristiane Calza, que me orientou no mestrado e me ensinou muito sobre fluorescência de raios X, que em boa parte desse trabalho me auxiliou, gostaria de agradecer o apoio e toda colaboração.

Estendo meu agradecimento ao Contra Almirante Carlos Eduardo Machado dos Santos Dantas e ao Contra Almirante Ralph Dias, por todo apoio, incentivo e valorização profissional, sem o apoio destes a realização deste trabalho não teria sido possível, serei eternamente grata. E a todos do CIAA que me apoiaram, meus chefes, Comte Mário Jorge e Comte Marcelo, por toda compreensão que tiveram nas vezes que precisei me ausentar e a todos meus queridos amigos militares que torceram por mim todo tempo.

Agradeço a todos os militares da escola dos Cursos de qualificação Técnica Especial C-QTE/CIAA/MARINHA, que se prontificaram em me auxiliar na execução do projeto da mesa automatizada para o sistema portátil de XRF, em especial o Suboficial Mauriston, Sargento Veríssimo e Sargento Moacir que me orientaram e me ajudaram todo o tempo.

Agradeço ao Professor Renato Freitas por ceder o laboratório de pesquisas do IFRJ de Paracambi para complementar meus estudos e por me ajudar em grande parte deste trabalho, nos momentos que tive dúvidas, sempre disposto a me orientar da melhor maneira, sempre muito paciente.

À COPPE/UFRJ que abriu as portas para realização deste sonho, Minha Tese de Doutorado, com certeza toda essa experiência de estudo e trabalho junto a MARINHA DO BRASIL/CIAA, me proporcionaram mais que a busca do conhecimento científico, tudo se tornou uma grande lição de vida.

À Professora e minha querida tia, Célia Regina Costa Corrêa e Castro por ter revisado a parte gramatical deste trabalho, o meu muito obrigada.

Aos amigos do Laboratório de Instrumentação Nuclear que me ajudaram nesta jornada e torceram por mim.

A tantos outros que direta e indiretamente ajudaram, com dicas e conselhos, permitindo que este trabalho pudesse ser concluído.

Obrigada a todos!

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ANÁLISE DE CAMADAS E MISTURAS DE PIGMENTOS EM OBRAS DE ARTES UTILIZANDO A TÉCNICA $K\alpha/K\beta$ POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Lais Nogueira Corrêa e Castro

Fevereiro/2019

Orientadores: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Programa: Engenharia Nuclear

Neste trabalho foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios X para auxiliar dois aspectos problemáticos aplicados em análise de pigmentos em quadros: o primeiro foi a questão da localização dos pigmentos em suas respectivas camadas pictóricas numa pintura e o segundo a questão do posicionamento do equipamento de fluorescência de raios X na análise de materiais. Utilizou-se as técnicas de Fluorescência de Raios X e Microscopia Óptica. Houve o preparo das amostras contendo camadas e misturas de pigmentos comerciais de diversos períodos históricos aplicados sobre tela, sendo empregado técnicas convencionais de pintura. A técnica de XRF foi utilizada para estudar a distribuição dos pigmentos nas camadas pictóricas em cada amostra, a partir das razões entre as linhas de energia $K\alpha$ e $K\beta$ para os elementos-chave que caracterizam tais pigmentos por XRF, com esses dados foi possível obter as curvas de calibração de cada elemento chave dos pigmentos analisados, e posteriormente aplicar a técnica $K\alpha/K\beta$ nos dados referentes aos artefatos do antigo Egito da coleção egípcia do Museu Nacional da UFRJ. A Microscopia Óptica foi utilizada para verificar a qualidade das amostras criadas, conseguindo visualizar com clareza as camadas de pigmentos. Foi desenvolvida uma mesa de posicionamento automático para o sistema de XRF do LIN. As análises foram realizadas utilizando o sistema portátil de EDXRF, que consiste em um tubo de raios X Mini-X, da Amptek e um detector X-123 SDD da Amptek operando a uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 40 μ A. A resolução destas questões auxiliará sobre maneira nos trabalhos futuros na área de arqueometria, pois permitirá que a maioria das análises envolvendo pigmentos sejam efetuadas de forma não-destrutiva e *in situ*, com os resultados mais precisos, sem a necessidade de retirada de amostras.

Abstract of Thesis presented to COPPE / UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ANALYSIS OF LAYERS AND MIXTURES OF PIGMENTS IN ARTS WORKS USING
THE TECHNIQUE $K\alpha/K\beta$ BY FLUORESCENCE OF X-RAYS

Lais Nogueira Corrêa e Castro

February/2019

Advisors: Ricardo Tadeu Lopes

Cristiane Ferreira Calza

Department: Nuclear Engineering

In this work the X-Ray Fluorescence technique was used to assist two problematic aspects applied in the analysis of pigments in frames: the first one was about the location of the pigments in their respective pictorial layers in a painting. And the second one, was the question of the positioning of the equipment of X-ray fluorescence in materials analysis. The techniques of X-Ray Fluorescence and Optical Microscopy were used. Samples were prepared containing layers and mixtures of commercial pigments, of different historical periods, applied on canvas, using conventional painting techniques. The XRF technique was used to study the distribution of the pigments in the pictorial layers in each sample, from the ratios between the energy lines $K\alpha$ and $K\beta$ for the key elements that characterize these pigments by XRF. Through these data it was possible to obtain the calibration curves of each key element of the analyzed pigments. Later it was applied the technique $K\alpha / K\beta$ in the data referring to the artifacts of ancient Egypt from the Egyptian collection of the National Museum of UFRJ. The Optical Microscopy was used to verify the quality of the samples created and it was possible to visualize clearly the layers of pigments. An automatic positioning table was developed for the LIN XRF system. The analyzes were performed using the portable EDXRF system. This system consists of an X-ray Mini-X tube of Amptek and an X-123 SDD detector of Amptek operating at a voltage of 30 kV and a current of 40 μ A. The resolution of the proposed questions will assist in future work in the area of archeometry, since it will allow the majority of the analyzes involving pigments to be carried out in a non-destructive and in situ way, with the most accurate results, without the need for sample collection.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Arqueometria	1
1.2. Objetivo geral	3
1.2.1 Objetivos específicos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	14
3.1. A Fluorescência de Raios X	14
3.1.1. Linhas de emissão	16
3.1.2. A probabilidade de excitação	17
3.1.3. A razão salto/absorção	18
3.1.4. O rendimento de fluorescência de raios X	19
3.2. A interação dos raios X com a matéria	20
3.2.1. O coeficiente de absorção de massa	20
3.2.2. A absorção fotoelétrica	21
3.2.3. O espalhamento coerente	22
3.2.4. O espalhamento incoerente	23
3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X	24
3.4. A razão $K\alpha/K\beta$	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1. O sistema portátil de EDXRF	31
4.1.1 Tubo de Raios X	31
4.1.2. Detector	32
4.1.3. Esquema do sistema portátil de XRF	32
4.1.4. Microscópio óptico	33
4.2. Preparação das amostras	34
4.2.1. Amostras com algumas camadas e misturas de pigmentos	35
4.2.2. Amostras com pigmentos do Século XIX e do antigo Egito	39
4.3. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ em artefatos do antigo Egito	43

4.4. Mesa de posicionamento automático	44
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1. Análise dos resultados para as amostras do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3)	51
5.2. Análise dos resultados para as amostras do pigmento realgar (As_4S_4)	56
5.3. Análise dos resultados para as amostras do pigmento azul da prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$)	58
5.4. Análise dos resultados para as amostras do pigmento malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)	61
5.5. Análise dos resultados para as amostras do pigmento viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	64
5.6. Análise dos resultados para as amostras do pigmento branco de titânio (TiO_2)	66
5.7. Análise dos resultados para as amostras do pigmento branco de zinco (ZnO)	69
5.8. Análise dos resultados para as amostras do pigmento amarelo de cromo (PbCrO_4)	71
5.9. Análise dos resultados para as amostras do pigmento azul de ftalocianina $\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$	74
5.10. Análise dos resultados para as amostras do pigmento terra de siena (Fe_2O_3)	76
5.11. Análise dos resultados para as amostras do pigmento verdigris $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	79
5.12. Análise dos resultados para as amostras do pigmento <i>violet</i> ou violeta de manganês ($\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$)	81
5.13. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ em amostras com três camadas de pigmentos	84
5.13.1. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ para amostra contendo camadas dos pigmentos realgar (As_4S_4), vermelho ocre (Fe_2O_3) e o carbonato de cálcio (CaCO_3)	84
5.13.2. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ para amostra contendo camadas dos pigmentos vermelho ocre (Fe_2O_3), realgar (As_4S_4), e o carbonato de cálcio (CaCO_3)	85
5.14. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ nos artefatos do antigo Egito	87
5.14.1 Análise dos pigmentos azuis e verdes nos artefatos do antigo Egito	88
5.14.2 Análise dos pigmentos vermelhos e amarelos nos artefatos do antigo Egito	92
5.15. Mesa de posicionamento automático	97

6. CONCLUSÕES	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
ANEXO A - História da descoberta e utilização de alguns pigmentos	112
A.1. Vermelhos	112
A.2. Azuis	113
A.3. Verdes	115
A.4. Amarelos	117
A.5. Marrons	119
A.6. Negros	119
A.7. Brancos	120
ANEXO B - Artefatos do antigo Egito do Museu Nacional da UFRJ	122
B.1. Esquife de Sha-Amun-em-su	122
B.2. Esquife de Hori	122
B.3. Esquife de Harsiese	123
B.4. Esquife de Pestjef	124
B.5. Máscara Funerária Dourada	124
B.6. Fragmento de Esquife	125
ANEXO C - Pigmentos, cor característica, composição, forma mineral e período de utilização.	126
Tabela C.1.	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática simplificada da interação de fótons de raios X com um elétron do nível K, ejetando um fotoelétron e criando uma vacância.	15
Figura 3.2. Representação esquemática simplificada do preenchimento da vacância, anteriormente criada, por um elétron do nível L, liberando raios X característicos.	15
Figura 3.3. Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N.	17
Figura 3.4. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L.	20
Figura 3.5. A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X.	26
Figura 3.6. Relação média $K\alpha/K\beta$ versus o número atômico Z, para amostras infinitamente finas.	28
Figura 3.7. Relação média $L\alpha/L\beta$ versus o número atômico Z, para amostras infinitamente finas.	29
Figura 4.1. Tubo de raios Mini-X da Amptek.	31
Figura 4.2. Detector X-123 SDD (<i>Silicon Drift Detector</i>) da Amptek.	32
Figura 4.3. Sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia e representação esquemática do sistema portátil de EDXRF.	33
Figura 4.4. Microscópio estéreo Olympus.	33
Figura 4.5. Tecido de algodão cru, preso a moldura e devidamente dividida e etiquetada.	34
Figura 4.6. Pigmento em pó da marca <i>Rublev</i> .	35
Figura 4.7. Oito camadas de pigmentos.	35
Figura 4.8. Esquema com duas camadas de pigmentos sobre a tela.	36
Figura 4.9. Amostras com duas ou três camadas de pigmentos e misturas.	37
Figura 4.10. Análise com o sistema XRF da Amptek.	38
Figura 4.11. Esquema com três camadas de pigmentos.	38
Figura 4.12. Camada de preparação com o pigmento branco de chumbo.	40
Figura 4.13. Pigmentos do século XIX aplicados sobre tela.	41
Figura 4.14. Pigmentos do antigo Egito aplicados sobre tela.	42
Figura 4.15. Retirada de amostras para análise no microscópio.	43
Figura 4.16. Análise de uma amostra no microscópio óptico.	43
Figura 4.17. Sistema ligado ao computador sobre a mesa de posicionamento.	45

Figura 4.18. Sistema posicionado na frente da amostra.	46
Figura 5.1. 1. Pigmento Azul Egípcio. 2. Pigmento gesso.	47
Figura 5.2. 1. Pigmento malaquita. 2. Pigmento carbonato de cálcio.	48
Figura 5.3. Oito camadas do pigmento amarelo ocre – Espessura aproximada de 185,31 μm .	48
Figura 5.4. Três camadas do pigmento malaquita – Espessura aproximada de 130,28 μm .	49
Figura 5.5. Sete camadas do pigmento realgar – Espessura aproximada de 165,8 μm .	49
Figura 5.6. Uma camada do pigmento smalt – Espessura aproximada de 63,83 μm .	49
Figura 5.7. Duas camadas do pigmento violet – Espessura aproximada de 109,35 μm .	50
Figura 5.8. Quatro camadas do pigmento malaquita – Espessura aproximada de 139,92 μm .	50
Figura 5.9. Seis camadas do pigmento vermelho ocre – Espessura aproximada de 156,19 μm .	51
Figura 5.10. Três camadas do pigmento branco de zinco – Espessura aproximada de 129,68 μm .	51
Figura 5.11. Relação média $K\alpha/K\beta$ versus o número atômico Z, para amostras infinitamente finas.	53
Figura 5.12. Relação média $L\alpha/L\beta$ versus o número atômico Z, para amostras infinitamente finas.	53
Figura 5.13. Curva de calibração do ferro para o pigmento vermelho ocre.	54
Figura 5.14. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento vermelho ocre.	55
Figura 5.15. Curva de calibração do elemento arsênio para o pigmento realgar.	57
Figura 5.16. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento realgar.	58
Figura 5.17. Curva de calibração do ferro para o pigmento azul da prússia.	59
Figura 5.18. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento azul da prússia.	61
Figura 5.19. Curva de calibração do cobre para o pigmento malaquita.	62
Figura 5.20. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o	63

pigmento malaquita.

Figura 5.21. Curva de calibração do cromo para o pigmento viridian.	65
Figura 5.22. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento viridian.	66
Figura 5.23. Curva de calibração do titânio para o pigmento branco de titânio.	67
Figura 5.24. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento branco de titânio.	68
Figura 5.25. Curva de Calibração do zinco para o pigmento branco de zinco.	70
Figura 5.26. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento branco de zinco.	71
Figura 5.27. Curva de calibração do cromo para o pigmento amarelo de cromo.	72
Figura 5.28. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento amarelo de cromo.	73
Figura 5.29. Curva de calibração do cobre para o pigmento azul de ftalocianina.	75
Figura 5.30. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento azul de ftalocianina.	76
Figura 5.31. Curva de calibração do ferro para o pigmento terra de siena.	77
Figura 5.32. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento terra de siena.	78
Figura 5.33. Curva de calibração do cobre para o pigmento verdigris.	80
Figura 5.34. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento verdigris.	81
Figura 5.35. Curva de calibração do cobre para o pigmento <i>violet</i> .	82
Figura 5.36. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento <i>violet</i> .	83
Figura 5.37. Curva de Calibração do arsênio com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo os pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.	85
Figura 5.38. Curva de Calibração do arsênio com as Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo os pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.	86
Figura 5.39. Espectro de XRF característico da região da barba, do esquite de Hori.	88
Figura 5.40. Espectro de XRF característico do círculo azul turquesa, do esquite de Hori.	89
Figura 5.41. Espectro de XRF característico da tornoeleira, do esquite de	89

Harsiese.

Figura 5.42. Espectro de XRF característico do quadrado azul, do esquife de Pestjef.	89
Figura 5.43. Espectro de XRF característico do toucado azul, da máscara dourada.	90
Figura 5.44. Espectro de XRF característico do pássaro, do esquife de Hori.	90
Figura 5.45. Espectro de XRF característico do objeto verde, do fragmento de esquife.	91
Figura 5.46. Curva de calibração do cobre com os pontos das amostras do antigo Egito.	92
Figura 5.47. Espectro de XRF característico do carneiro, do esquife de Hori.	93
Figura 5.48. Espectro de XRF característico do vestido, do esquife de Harsiese.	93
Figura 5.49. Espectro de XRF característico do quadrado vermelho, na parte lateral do esquife de Harsiese.	93
Figura 5.50. Espectro de XRF característico da boca, da máscara funerária.	94
Figura 5.51. Espectro de XRF característico perna, do fragmento de esquife.	94
Figura 5.52. Espectro de XRF característico do braço, no esquife de Harsiese.	95
Figura 5.53. Espectro de XRF característico da listra amarela, no esquife de Pestjef.	95
Figura 5.54. Curva de calibração do ferro com os pontos das amostras do antigo Egito.	96
Figura 5.55. Fuso, guias lineares, rolamentos, suporte de alumínio castanha e <i>PillowBlock</i> .	97
Figura 5.56. Acoplamento e trava do eixo da guia linear.	97
Figura 5.57. Dimensões da mesa de posicionamento automático.	98
Figura 5.58. Dimensões dos eixos.	98
Figura 5.59. Fonte, motor de passo e CNC <i>Shield</i> .	99
Figura 5.60 Área de trabalho com o ícone do programa posicionador cartesiano e o software aberto.	99
Figura 5.61. Fluxograma de funcionamento da mesa de posicionamento automático.	100
Figura 5.62. Análise da tela com a mesa de posicionamento.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X.	31
Tabela 4.2. Especificações do detector X-123 SDD Amptek.	32
Tabela 4.3. Pigmentos com oito camadas e sua respectiva composição química.	36
Tabela 4.4. Descrição das amostras com duas camadas de pigmentos e misturas.	37
Tabela 4.5. Descrição das amostras com três camadas de pigmentos.	39
Tabela 4.6. Pigmentos do século XIX.	39
Tabela 4.7. Pigmentos do antigo Egito.	40
Tabela 4.8. Duas camadas de pigmentos do século XIX aplicados sobre tela.	41
Tabela 4.9. Duas camadas de pigmentos do antigo Egito aplicados sobre tela.	42
Tabela 5.1. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, do pigmento vermelho ocre.	52
Tabela 5.2. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento vermelho ocre.	54
Tabela 5.3. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento arsênio, no pigmento realgar.	56
Tabela 5.4. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento realgar.	57
Tabela 5.5. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, do pigmento azul da prússia.	59
Tabela 5.6. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento azul da prússia.	60
Tabela 5.7. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre, do pigmento malaquita.	62
Tabela 5.8. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento malaquita.	63
Tabela 5.9. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cromo, do pigmento viridian.	64
Tabela 5.10. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento viridian.	65
Tabela 5.11. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento titânio, para o pigmento branco de titânio.	67

Tabela 5.12. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ e das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento branco de titânio.	68
Tabela 5.13. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento zinco, do pigmento branco de zinco.	69
Tabela 5.14. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento branco de zinco.	70
Tabela 5.15. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cromo, para o pigmento amarelo de cromo.	72
Tabela 5.16. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento amarelo de cromo.	73
Tabela 5.17. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre, do pigmento azul de ftalocianina.	74
Tabela 5.18. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento azul de ftalocianina.	75
Tabela 5.19. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, para o pigmento terra de siena.	77
Tabela 5.20. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento terra de siena.	78
Tabela 5.21. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre, do pigmento verdigris.	79
Tabela 5.22. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento verdigris.	80
Tabela 5.23. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento manganês, do pigmento <i>violet</i> .	82
Tabela 5.24. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento <i>violet</i> .	83
Tabela 5.25. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para a amostra com três camadas de pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.	84
Tabela 5.26. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para a amostra com três camadas de pigmentos: vermelho ocre, realgar e carbonato de cálcio.	86
Tabela 5.27. Média da razão $K\alpha/K\beta$ e a média da contagem $K\alpha$ do cobre, nos artefatos analisados.	91
Tabela 5.28. Média da razão $K\alpha/K\beta$ e média da taxa de contagem $K\alpha$ do ferro nos	96

artefatos analisados.

Tabela C.1. Pigmentos, cor característica, composição, forma mineral e período de 126
utilização.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Arqueometria

Nos últimos anos, a análise científica de obras de arte e objetos de valor arqueológico vem adquirindo crescente interesse, ocasionando uma interação entre diferentes ramos da ciência. Com as análises científicas é possível obter informações acerca da composição dos artefatos, das técnicas utilizadas em sua confecção e do local de manufatura - o que permite associá-los a um determinado período histórico – e as análises auxiliam, ainda, na identificação de falsificações e na avaliação de tratamentos de conservação e restauro (MIRTI *et al.*, 1995, BARONE *et al.*, 2003, MAZZOCCHIN *et al.*, 2003).

Um dos fatores que demonstram a importância da análise dos pigmentos utilizados na composição de uma pintura, reside na possibilidade de identificar a paleta de cores característica de determinado artista, conhecer os pigmentos utilizados por ele, como esses pigmentos foram misturados para criar uma determinada tonalidade de cor e estabelecer quais pigmentos foram utilizados na camada de preparação da pintura. Outro fator é o auxílio fornecido para processos de restauro, ao possibilitar a diferenciação entre regiões originais e regiões restauradas (no decorrer de procedimentos de restauro antigos ou modernos), além disso, conhecendo-se os pigmentos originais é possível restaurar obras com pigmentos mais adequados à preservação da estética e da integridade física da pintura. Nos processos de conservação pode ser necessário identificar os pigmentos antes da aplicação de produtos químicos ou quaisquer outros tratamentos, no intuito de reverter ou, ao menos, estacionar o processo de deterioração de uma pintura, tendo em vista que, dependendo de sua natureza, alguns pigmentos podem ser sensíveis às condições ambientais. Finalmente, a caracterização dos pigmentos pode auxiliar no estabelecimento de uma provável data para a pintura, reconstruindo sua história, processos de restauro antigos, técnicas que possam ter sido utilizadas em sua conservação e, ainda, detectando possíveis falsificações (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000).

Alguns pigmentos naturais, minerais ou orgânicos são conhecidos desde a antiguidade, enquanto outros foram descobertos mais recentemente. Uma vez conhecida a cronologia de utilização da maioria dos pigmentos, pode-se associar um artefato (ou partes restauradas do mesmo) a uma determinada época. Desta forma, o conhecimento da composição permite a caracterização de um pigmento em seus constituintes majoritários e

minoritários, possibilitando que sejam estabelecidas a procedência, o período histórico e, conseqüentemente, a autenticidade do artefato que o contém. Entretanto, esta identificação nem sempre é simples e livre de ambigüidade. Ocasionalmente, compostos que diferem apenas pelas frações de massa de alguns elementos constituintes podem dar origem ao mesmo pigmento (como, por exemplo, o amarelo de Nápoles). Outros, como o ultramarino, podem ser encontrados em sua forma natural ou artificial, as quais são distinguidas apenas pelas impurezas presentes. Pigmentos podem apresentar, ainda, diferentes modificações cristalográficas, como o dióxido de titânio, que pode ser encontrado sob a forma de rutilo ou anatase (KLOCKENKÄMPER *et al.*, 2000). Obviamente, se pigmentos são misturados entre si no intuito de se obter uma cor particular, a identificação torna-se mais difícil, sendo o que costuma ocorrer na maioria das pinturas, nas quais o artista comumente mistura dois ou mais pigmentos no intuito de obter uma tonalidade distinta.

Pigmentos orgânicos ou pigmentos compostos por elementos de baixo número atômico, não podem ser diretamente detectados por Fluorescência de Raios X. Entretanto, em muitos casos, sua presença pode ser deduzida a partir da ausência de certos elementos pesados associados com a cor analisada. Para pigmentos azuis, por exemplo, a ausência de cobre pode excluir azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e azul egípcio ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$), entre outros; enquanto a ausência de cobalto pode excluir azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$), esmalte ($\text{CoO} \cdot n\text{SiO}_2 (+ \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$), etc.; e, finalmente, a ausência de ferro pode excluir azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$), por exemplo (MOIOLI *et al.*, 2000).

A questão da localização dos pigmentos em suas respectivas camadas pictóricas numa pintura é uma problemática da técnica de XRF na análise de pigmentos em quadros, pois a partir da simples observação dos espectros de XRF todas as camadas de pigmentos são detectadas pelo equipamento como uma única camada.

Neste trabalho será abordado a técnica $K\alpha/K\beta$ e as curvas de calibração na análise de camadas de pigmentos, de diversos pigmentos comerciais, de diversos períodos históricos, aplicados sobre tela, empregando técnicas convencionais de pintura, de forma a simular as condições reais encontradas durante a análise de um quadro para determinar sua posição em uma pintura.

As curvas de calibração criadas neste trabalho serão aplicadas em situações reais para verificar a aplicabilidade delas, para determinação da localização das camadas, a técnica $K\alpha/K\beta$ será aplicada nos resultados dos espectros de XRF característicos dos

artefatos analisados do antigo Egito, que pertenceram ao acervo do Museu Nacional do Rio de Janeiro, nos esquifes de Sha-Amum-em-su, Hori, Harsiese e Pestjef - um fragmento de esquete e uma máscara funerária dourada. É importante lidar com os resultados dos espectros de XRF de forma diferente obtendo mais informações dos espectros, adquirindo assim, resultados mais completos, especialmente no que diz respeito às camadas de pigmentos e sua localização em uma pintura.

O equipamento de XRF do LIN não possuía uma base fixa para ser utilizada, o equipamento foi operado para realizar diversas análises em diversos locais, observou-se deste modo, a necessidade de desenvolver uma mesa de posicionamento automático para o sistema de XRF do LIN, para melhorar a questão da localização do equipamento em relação ao material a ser analisado e para otimizar o tempo das análises.

1.2. Objetivo geral

O objetivo principal deste trabalho foi aplicar a técnica $K\alpha/K\beta$ para análise de camadas e misturas de pigmentos em obras de arte, por Fluorescência de raios X, para determinação da localização dos pigmentos em suas respectivas camadas pictóricas numa pintura.

1.2.1 Objetivos específicos

Este trabalho pretende auxiliar em dois aspectos problemáticos da técnica de XRF quando aplicada na análise de pigmentos em quadros.

O primeiro seria a localização dos pigmentos em suas respectivas camadas pictóricas numa pintura, tendo em vista que a partir da simples observação dos espectros de XRF isto é impossível, pois todas as camadas são detectadas pelo equipamento como uma única camada e análise de misturas e a segunda está relacionada com a questão do posicionamento do equipamento de XRF em relação ao material analisado.

Como objetivos específicos, pode-se destacar:

- Verificação da qualidade das amostras criadas, utilizando microscópio óptico;
- Análises das amostras criadas, por EDXRF;

- Criação das curvas de calibração, através da técnica $K\alpha/K\beta$ para diferentes elementos;
- Localização de diferentes pigmentos nas amostras com duas ou três camadas e no caso das misturas utilizando as curvas de calibração;
- Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ em pigmentos nos artefatos do antigo Egito; e
- Construção de uma mesa de posicionamento automático para o equipamento de XRF do LIN.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentadas publicações que relatam aplicações da Fluorescência de Raios X na análise de misturas e camadas de diferentes pigmentos.

NEELMEIJER et al., (2000) Analisaram os pigmentos presentes em amostras preparadas, contendo camadas de pigmentos e para análise destas, utilizaram as técnicas de XRF e PIXE. A técnica de feixe de íons de PIXE externo poderia distinguir as técnicas de pintura e verificar as camadas de pigmentos e as misturas. Determinaram os pigmentos das amostras com XRF e aplicaram o método da razão $K\alpha/K\beta$ ou $L\alpha/L\beta$. Chegaram à conclusão, que com o método, foi possível fazer a distinção entre duas ou três camadas de pigmentos.

ČECHÁK et al., (2005) Realizaram análises de monumentos históricos, aplicando a técnica de Fluorescência de Raios X e usando técnicas com radiação ionizante, utilizaram alguns radioisótopos como Am-241 e Pu-238- XRFA. Usaram a técnica $K\alpha/K\beta$ para analisar a posição das camadas. Foram analisadas pinturas do Castelo Žirovnice, os pigmentos detectados foram: terra verde, amarelo ocre, vermelho de saturno, vermilion e azurita e foram detectados também, alguns pigmentos que eram usados raramente, como: amarelo de antimônio e marrom de manganês. Nas análises no Castelo de Karlštejn, foram encontrados alguns pigmentos como: vermilion, vermelho de saturno, vermelho ocre, negro de marte e verdigris.

TROJEK et al., (2007) Aplicaram dois métodos de análise em várias amostras de pigmentos, estudaram a profundidade das camadas e misturas de pigmentos, realizaram análises quantitativas. O primeiro método consistiu em prever a razão $K\alpha/K\beta$ ou $L\alpha/L\beta$ para todos os elementos identificados e o segundo método, baseou-se na comparação entre os espectros medidos em diferentes ângulos com o equipamento de fluorescência de raios X. Se a amostra é heterogênea, as alturas de alguns picos nos espectros de raios X variam de acordo com a distribuição de profundidade dos elementos correspondentes. Utilizaram simulações de Monte Carlo para prever estas mudanças e interpretar os resultados experimentais.

APPOLONI et al., (2007) Analisaram a pintura "O lenhador" que se encontra em processo de verificação de autenticidade, como a pintura de Thomas Gainsborough (séc. XVIII). Foi utilizado o sistema portátil de fluorescência de raios X, constituído de um tubo de raios X com ânodo de prata e um detector Si-PIN. Foram utilizadas nas análises uma tensão de 17 kV e uma corrente de 3 mA. O tempo de aquisição para cada espectro foi de 500 s. Foram realizadas três medidas nas regiões da face, folhas, braço, céu e na lenha da pintura. As análises indicaram os seguintes pigmentos: branco de chumbo, carbonato de cálcio, azul da prússia, vermillion e umbra. Identificaram também, uma mistura de azul da prússia com amarelo de chumbo ou amarelo de nápoles e carbonato de cálcio.

CALZA et al., (2007) Caracterizaram a composição elementar de pigmentos utilizados em pinturas decorativas, nos fragmentos de cartonagem do sarcófago de uma múmia egípcia do Período Romano. Utilizaram a técnica de microfluorescência de raios X (μ XRF), com radiação síncrotron, no LNLS em Campinas, empregando um detector de Si(Li) com resolução de 165 eV à 5,9 KeV. Foram identificados diversos elementos como: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb. Os pigmentos identificados foram: vermelho ocre, realgar, sulfato de cálcio (gesso); carbonato de cálcio (giz), azul egípcio, verde egípcio e negros.

CALZA et al., (2007) Apresentaram duas aplicações da técnica de XRF. No primeiro caso envolveu uma múmia feminina do período romano, que foi considerada uma das peças mais importantes do Museu Nacional (Rio de Janeiro), por causa de seu embalsamamento não convencional com pernas e braços envoltos separadamente. O objetivo do trabalho foi caracterizar a composição elementar dos pigmentos encontrados na cartonagem do sarcófago e verificar se eles estavam de acordo com aqueles usados por artesãos egípcios. Os elementos identificados foram: Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sr, Hg e Pb. No segundo caso, a composição das coberturas públicas de cerâmica decorada (tangas), da cultura Marajoara, foi avaliada. Cerâmicas da Ilha do Marajó (na foz do rio Amazonas, Brasil) representam um dos mais importantes estilos, bonitos e sofisticados, da arte pré-colombiana. Os elementos identificados foram: K, Ca, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb, foi utilizado um tubo de raios X com ânodo de Mo, operando a 30 kV e 75 μ A.

CESAREO et al., (2008) Utilizaram um equipamento portátil de fluorescência de raios X para realizar medidas de pigmentos e verificar a composição de metais preciosos. A partir dos espectros de raios X foi possível identificar a distribuição de camadas, de folhas de ouro. Usaram vários métodos para determinar a espessura de camadas de pigmentos e chapas metálicas. Um dos métodos foi aplicado especificamente para medir a espessura do ouro em uma obra de Giotto na Capela dos Scrovegni, em Pádua e em objetos de cobre dos Túmulos Reais de Sipan. Foi utilizado o cálculo da razão ($K\alpha/K\beta$ e/ou $L\alpha/L\beta$) dos elementos presentes, para fornecer informações importantes na avaliação da localização de cada camada e no cálculo da espessura.

CESAREO et al., (2009) Analisaram ligas pré-colombianas de vários museus no norte do Peru, o material analisado possuía multicamadas, realizaram as análises utilizando a técnica de fluorescência de raios X por dispersão de energia. Analisaram as razões $K\alpha/K\beta$ e $L\alpha/L\beta$ dos elementos presentes no material. Utilizaram um equipamento de fluorescência portátil composto de um tubo de raios X, Eclipse II da AMPTEK- Oxford com ânodo de Ag, operando a 30 kV e 100 μ A, e um detector Si-PIN. Após análises dos resultados, concluíram que, o dourado da máscara de Sipán estava muito danificada e o maior valor medido para espessura de Au foi de 0,5 μ m. Para Tumbaga de ouro a espessura medida foi cerca de 2-6 μ m.

FREITAS et al., (2009) Analisaram 102 fragmentos de cerâmica Marajoara, que pertenceram à coleção do Museu Nacional (Rio de Janeiro, Brasil). Foram analisados por fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF) e análise de componentes principais (PCA). As medidas de EDXRF foram realizadas com um sistema portátil desenvolvido no Laboratório de Instrumentação Nuclear, consistindo de um tubo de raios X, Oxford TF3005, com ânodo de tungstênio e um Si-PIN detector XR-100CR da Amptek, operando à 25 kV e 100 μ A, tempo de aquisição de 600s e uma colimação de feixe de 2 mm. Os elementos identificados nos fragmentos da cerâmica Marajoara foram: K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr e Pb. A presença de tungstênio (W) em todos os espectros é devido ao ânodo do tubo de raios X. O ferro foi o elemento que apresentou as maiores intensidades, o que pode ser explicado pela presença de altas concentrações de óxido de ferro (Fe_2O_3), responsável pela cor avermelhada da argila usado para fabricar as peças. Altas intensidades de Ca foram notadas, indicando o uso de carbonato de cálcio ($CaCO_3$).

SAWCZAK et al., (2009) Analisaram pinturas na câmara Christopher, Polônia. Utilizaram as técnicas Raman e XRF, para analisar as camadas históricas de pigmentos. As análises de XRF foram *in situ*. O sistema portátil de raios X utilizado consiste em um tubo de raios X, IS601.5, Italstructures e um detector de raios X, AXAS, Ketek, o tubo foi operado a 55 kV e 1 mA. Foi aplicada análise (PCA) para associar as linhas mais intensas, dos elementos: Ca, Cu, Fe, Pb e Hg nos espectros de XRF com a paleta de cores: branco, marrom, verde, azul, vermelho, amarelo e preto. Os resultados do Raman confirmaram a presença do giz, malaquita, azurita, vermelho de chumbo, vermelho de marte e amarelo de marte nas pinturas. Os traços de alguns elementos como: Ba, Sr, Sb e Mo, foram atribuídos às impurezas do Ca e de algum pigmento ocre.

TROJEK et al., (2010) Analisaram pigmentos e manuscritos antigos do século XIV. Utilizaram a técnica de fluorescência de raios X. O objetivo deste trabalho foi encontrar uma maneira para aplicar a técnica de fluorescência de raios X e conseguir com os resultados, identificar a distribuição dos elementos nas camadas de pigmentos. As amostras foram preparadas com quatro pigmentos: azul da prússia, branco de zinco, branco de titânio e malaquita. A técnica de XRF foi aplicada ao pigmento vermilion encontrado em um manuscrito antigo, concluíram que o manuscrito poderia ter sido contaminado com cinábrio, porque este pigmento foi encontrado em outras partes do manuscrito ou este poderia estar localizado sob a camada de pigmento verde. A localização de mercúrio foi determinada a partir da razão $L\alpha/L\beta$, Os resultados provaram que o cinábrio estava localizado sob a malaquita.

TROJEK et al., (2010) Mostraram como aplicar o MCNPX para calcular a razão $K\alpha/K\beta$ de elementos distribuídos de forma heterogênea. Os experimentos foram realizados, usando materiais com elementos como: Ti, Ni e Cu e materiais com espessura intermediária. A razão $K\alpha/K\beta$ dos elementos presentes nas amostras e as suas espessuras foram comparados com os valores obtidos no MCNPX, com cálculos simples. Conseguiram uma boa comparação com os valores experimentais e os calculados. Foram realizadas medidas da distribuição de profundidade e das espessuras. A simulação Monte Carlo com o MCNPX, previu que as relações $K\alpha/K\beta$, são homogêneas. Foi demonstrado que a técnica $K\alpha/K\beta$ usando o Monte Carlo é bem precisa, para identificar espessura de camadas e distribuição de elementos.

DENECKERE et al., (2010) Analisaram por fluorescência de raios X e espectroscopia Raman, pinturas do século XV e XVI, do renascimento, Vault, na Catedral de Nossa Senhora (Antuérpia, Bélgica). Foram encontrados os pigmentos: amarelo de chumbo e estanho, branco de chumbo, vermilion, litargírio e azurita. Os pigmentos utilizados para a pintura da abóbada do século XVI foram: o vermelho de chumbo, vermelho ocre, branco de chumbo e azurita. O pigmento utilizado na camada de preparação foi o carbonato de cálcio e um pouco de gesso. Foi encontrado vermilion, misturado com vermelho ocre, na parte laranja. Foi detectado que o pigmento verde é uma mistura de branco de chumbo, amarelo de chumbo-estanho e um pigmento verde de cobre, o qual não foi possível identificar. A tinta azul foi aplicada em duas camadas: uma camada de azul escuro como camada de suporte e uma camada de azul claro. A fluorescência mostrou que a tinta azul claro continha uma quantidade significativa de cobre, provavelmente, indicando a azurita e foram detectadas pouca quantidade de cobre na área azul escuro, ficou a dúvida entre o azul ultramarino e índigo. Na parte marrom, foi detectado a presença de chumbo, cálcio, ferro e traços de ouro.

ACETO et al., (2012) Realizaram algumas análises em amostras de pinturas comerciais e miniaturas de pinturas, foram realizadas diversas técnicas como espectrofotometria de UV - visível no modo de refletância, a microscopia óptica, a fluorescência de raios X e a espectroscopia Raman para caracterizar os pigmentos e para verificar a presença de camadas sobrepostas. Foram realizadas 100 medidas, em um tempo de aquisição de 4 s para cada espectro. A Análise de XRF foi realizada com um, EDXRF Thermo, modelo GOLDD XL3t, com alvo de prata. O tempo de aquisição foi de 120 s. Foram encontrados os pigmentos: negro de carbono, azul ultramarino, azurita, índigo, marrom ocre, verdigris, amarelo ocre, prata, branco de chumbo, negro de fumo, vermilion, vermelho de chumbo, vermelho ocre e branco de chumbo. As camadas foram detectadas por fluorescência, com folhas de ouro e de prata. Sugeriram alguns pigmentos, pois não conseguiram diferenciar por fluorescência de raios X, os pigmentos como a azurita, verdigris e a mistura cinza, de branco de chumbo com negro de carbono.

FRANQUELO et al., (2012) Estudaram camadas de pinturas, em esculturas que foram restauradas várias vezes. Foram utilizadas as técnicas de XRF, DRX, Raman, microscopia óptica, SEM-EDX e FTIR. Foram encontrados os pigmentos: vermilion, vermelho de chumbo, negro de marfim, branco de chumbo, barita, branco de zinco, branco de titânio,

ouro e bronze. Foi analisada uma escultura de madeira policromada, conhecida como "Nossa Senhora Santa Ana", de origem francesa datado entre os séculos XIII e XIV. Foram retiradas um total de vinte amostras. O sistema DRX / FRX portátil teve um tubo de raios X (40 kV, 700 μ A) com ânodo de cobre. O tempo de aquisição foi de 300 s. Apresentou um elevado número de camadas. O estudo de DRX das camadas inferiores mostrou a presença, na área branca, de 10 camadas de branco gesso e branco de chumbo e acima do branco de chumbo, camadas de branco de zinco, além desses pigmentos, pequenas quantidades de branco de titânio e carbonato de cálcio foram detectados. Na área vermelha, foram identificadas nove camadas, primeiramente as camadas brancas de gesso e em seguida, vermillion e vermelho de chumbo. Nas camadas superiores foi identificada a presença de vermelho ocre. Na região azul, apresentou uma camada de branco gesso e foi detectado o azul ultramarino. Na região negra indicou a presença de fósforo e cálcio, sugerindo que a cor preta foi o negro de marfim. A douração foi feita na primeira camada com ouro falso, a camada superior foi coberta com folha de ouro, durante uma restauração.

CESAREO et al., (2013) Utilizaram o técnica de fluorescência de raios X, para verificar sua utilização como ferramenta para determinar a espessura de dois ou mais materiais, ou seja, multicamadas. O método utiliza as relações de intensidade de raios X dos picos $K\alpha/K\beta$ ou $La/L\beta$, para os elementos presentes em várias camadas, de diversos materiais como: ligas de Au, Cu, Ag, Pb, Ag-Au e outros. Os resultados mostraram que, no caso das amostras com multicamadas, o cálculo da razão ($K\alpha/K\beta$ e/ou $La/L\beta$) dos elementos presentes puderam fornecer informações importantes na avaliação da localização exata de cada camada e no cálculo da sua espessura. Demonstraram que essas relações podem ajudar a distinguir as ligas de ouro de outros metais dourados e de ligas "Tumbaga".

BERSANI et al., (2014) Analisaram a restauração das pinturas murais da Assunção da Virgem Maria dentro da cúpula da catedral de Parma por Antônio Correggio (1489-1534), entre 1526 e 1530. Foram utilizadas as técnicas de infravermelho, fluorescência de raios X, microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura com microanálise de energia dispersiva de raios X, espectroscopia micro- FTIR e micro-Raman. O estudo permitiu a caracterização de vários pigmentos, os materiais utilizados na restauração (resinas acrílicas, ceras de parafina e vários pigmentos) e outros. Foram identificados os pigmentos: esmalte, azurita e uma mistura de carbonato de cálcio, gesso e azul ultramarino. Foi detectada a presença de azurita, na região dos vestidos, misturado com azul ultramarino.

Foram encontrados também, indícios de hematita, nas áreas azuis, a ocorrência deste pigmento vermelho revela uma prática pictórica peculiar que consiste da mistura do pigmento vermelho ocre com o pigmento azurita, para melhorar a cor/saturação. O Cu foi identificado em algumas áreas verdes, indicando pigmentos como malaquita ou o acetato de cobre II, foi encontrado também o pigmento terra verde. Foi identificado o amarelo ocre e uma mistura de carbonato de cálcio com negro de carbono. Foi encontrado o vermelho ocre misturado com vermilion (HgS), uma mistura de vermelho ocre com carbonato de cálcio e uma mistura de branco de chumbo, vermelho de chumbo ou litargírio, misturas de carbonato de cálcio azul ultramarino, esmalte, vermelho e amarelo ocre e negro de carbono e uma mistura do pigmento azul esmalte e vermelho ocre, para o roxo.

CALZA et al., (2015) Analisaram duas imagens sagradas em madeira policromada, utilizando radiografia e fluorescência de raios X. A primeira escultura é de São Sebastião, padroeiro do Rio de Janeiro, é considerada a segunda imagem sagrada mais antiga do Brasil. A segunda escultura analisada foi a de Nossa Senhora da Conceição, localizada no Museu D. João VI (EBA / UFRJ, Rio de Janeiro). O objetivo das análises foi, avaliar a condições gerais das esculturas, identificando possíveis problemas e danos internos, áreas que apresentaram sinais de retoques anteriores e os materiais e pigmentos usados pelos artistas. As medições de EDXRF foram realizadas com um sistema portátil, consistindo de um detector Si-PIN XR-100CR Amptek e um tubo de raios X, Oxford TF3005 com ânodo de tungstênio. Uma fonte de raios X, um sistema CR GE CR50P foram utilizados para realizar as radiografias. A análise de XRF, das esculturas identificaram pigmentos originais em ambos os casos e as imagens radiográficas revelaram detalhes da fabricação; regiões restauradas; uso extensivo de branco de chumbo, presença de algumas rachaduras na madeira; uso de pregos e outros. Foram detectados pigmentos como: carbonato de cálcio, branco de chumbo, branco de zinco, branco de titânio, amarelo ocre, vermelho ocre, vermilion, verdigris, malaquita, azul da prússia e outros.

ŠEFCŮ et al., (2015) Analisaram a pintura de St Anne com a virgem Maria e o menino Jesus, do início do século XVI, uma das coleções da Galeria Nacional de Praga. Priorizou-se neste trabalho técnicas não destrutivas, foram utilizadas as técnicas de: μ XRF, radiografia de raios X, microscopia óptica e microscopia por Infravermelho com Transformação de Fourier. Para o sistema de μ XRF foi usado um detector de raios X, da Amptek X-123, um tubo de raios X com ânodo de molibdênio, operando em uma tensão

máxima de 50kV e uma corrente máxima de 1mA. Foram encontrados os pigmentos: carbonato de cálcio, branco de chumbo, negro de carvão, azurita, amarelo ocre, vermillion misturado com vermelho ocre, vermelho de chumbo, amarelo de chumbo e estanho, malaquita e verdigris. Foram analisadas as razões $K\alpha/K\beta$ para determinação da ordem das camadas, em alguns casos.

TROJEK et al., (2015) Analisaram uma pintura conhecida como “Dois peixes”, utilizaram a técnica de fluorescência de raios X, microscopia óptica, scanner micro e macro XRF. O sistema portátil de fluorescência de raios X utilizado foi o mini-X, da Amptek, o tubo operou a uma tensão de 35 kV e corrente de 0,1 mA. Os pigmentos encontrados foram: amarelo ocre, amarelo de cádmio, laranja de cádmio, óxido de cromo, azul de cobalto, branco de titânio e branco de zinco. Aplicaram a técnica $K\alpha/K\beta$ nas camadas das pinturas, pra ver a distribuição dos pigmentos nas camadas.

LETIZIA et al., (2018) Foi analisado um sarcófago da XXI Dinastia, do Museu de Arte e história de Bruxelas, as análises foram realizadas *in situ*, em mais de cem pontos. Foram utilizados as técnicas de fluorescência de raios X por dispersão de energia, FORS, FTIR e espectroscopia Raman. Foram aplicadas técnicas de imagens, gerando várias imagens com diferentes intensidades de fluorescência UV, concluíram que as diferentes intensidades de luminosidade estariam ligadas à presença ou ausência de elementos químicos marcadores (por exemplo, Ba ou Ti). Foram identificados nas áreas originais os pigmentos: azul egípcio, verde à base de cobre, carbonato de cálcio, vermelho ocre e auripigmento, correspondendo ao período histórico. Nas áreas que foram restauradas, foram encontrados os pigmentos: azurita, azul da prússia, azul egípcio, vermillion, vermelho ocre, verde cromo, verde à base de cobre, amarelo e branco de zinco. Foi detectada por FTIR, uma camada composta por uma resina natural, mastique, em todas as amostras.

FREITAS et al., (2018) Utilizaram as técnicas de espectroscopia Raman, FT-IR, XRF e SEM para análise de fragmentos cerâmicos do século XIX, os fragmentos foram escavados de uma antiga fazenda no município de Pirenópolis, Goiás, Brasil. Os resultados mostraram que as amostras foram produzidas num forno aberto a uma temperatura de cozedura inferior a 500°C, utilizando matérias-primas incluindo hematita, magnetita, quartzo, anidrita, calcita, MnO_2 e outros. Os resultados mostraram semelhanças no processo de fabricação e a presença de muitos minerais em todas as amostras, os métodos

estatísticos multivariados (PCA) permitiram uma avaliação mais detalhada das semelhanças e diferenças na composição mineral das amostras. As análises de XRF caracterizaram os seguintes elementos em todas as amostras: Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr, Y e Zr e Rh.

STIJN et al., (2018) Foi analisado um fragmento de manuscrito iluminado, do século XV, do Museu Fitzwilliam, o fragmento mede 170×165 mm, foi utilizado espectroscopia de imagem MA-XRF e MA-rFTIR. Para a técnica de MA-XRF, o tubo de raio X, com ânodo de molibdênio, operou a uma voltagem de 50 kV e uma corrente de 1 mA. O detector utilizado, foi o Vortex EX-90 (Hitachi, EUA). Com a técnica MA-XRF, a cada 333 μ m, um espectro de XRF foi gravado durante período de 365ms, resultando em um tempo total de varredura de aproximadamente 22 h, para este manuscrito. Essas técnicas foram aplicadas para obter informações sobre os diferentes tipos de douramento presentes, principalmente folhas de ouro e outras pequenas áreas, com ouro mosaico. Diferentes compostos de chumbo foram identificados, como o branco de chumbo e minium, amarelo estanho e massicote. Foram identificadas algumas misturas, como: massicote com azurita, para obter um tom de verde, foram também identificados os pigmentos azurita, sem mistura e azul ultramarino. Foi feito um mapa elementar do Zn permitindo a identificação de um texto, presente no lado reverso do fragmento.

CAPÍTULO III

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 A Fluorescência de Raios X

A técnica de Fluorescência de Raios X é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios X detectados por unidade de tempo) dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem uma amostra (KLOCKENKAMPER, 1996). A XRF ocorre através do efeito fotoelétrico, quando fótons de raios X com energia suficiente interagem com os elétrons orbitais de um átomo. Neste processo, um elétron (fotoelétron) é retirado de um orbital mais interno, criando uma vacância e gerando uma configuração eletrônica instável (figura 3.1). O átomo sofre, então, um rearranjo eletrônico, no qual esta vacância será preenchida por um elétron de um orbital mais externo, que realiza um salto quântico (figura 3.2). Esta transição envolve perda de energia, resultando na emissão de raios X característicos, os quais apresentam uma energia específica para cada elemento. A energia destes fótons de raios X emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. De modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X (LACHANCE e CLAISSE, 1995; ANJOS, 2000a)

Quando um elétron é removido do nível K, por exemplo, a vacância gerada poderá ser preenchida por um elétron do nível L, originando, por sua vez, uma vacância neste nível. Esta vacância no nível L, da mesma forma, poderá ser preenchida por um elétron do nível M, deixando uma vacância neste outro, que, por sua vez, será preenchida por um elétron do nível N. A cada nova transição a vacância será deslocada para um nível de menor energia. Atingindo a banda de valência, que corresponde ao nível energético mais baixo, a vacância será finalmente preenchida por um elétron-livre e o átomo retornará ao seu estado fundamental. A transição denominada $K\alpha$ representa a radiação X liberada após o preenchimento de uma vaga na camada K por um elétron da camada L; $K\beta$ origina-se da ocupação da camada K por um elétron da camada M, e assim sucessivamente. Desta forma, surgem as chamadas linhas de emissão: K, L, M (CALZA, 2007).

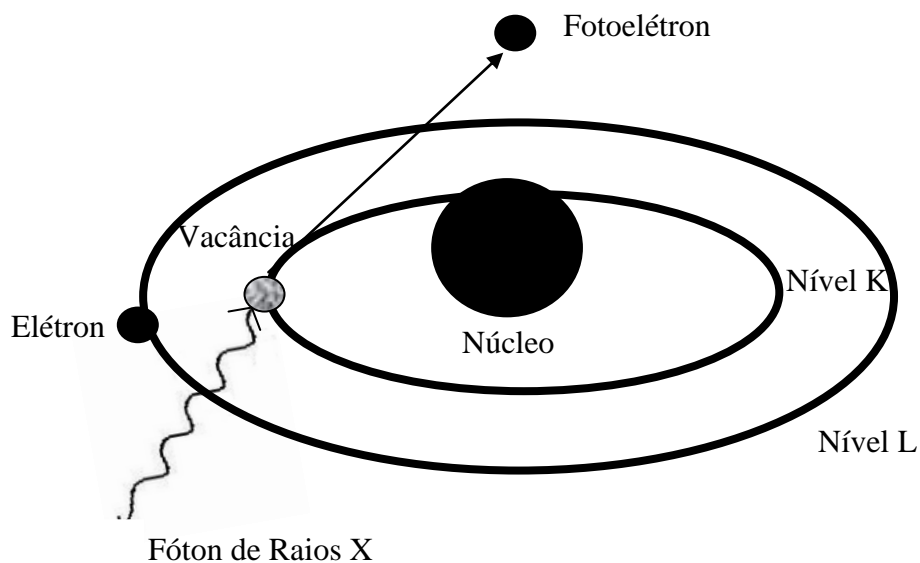


Figura 3.1. Representação esquemática simplificada da interação de fótons de raios X com um elétron do nível K, ejetando um fotoelétron e criando uma vacância.

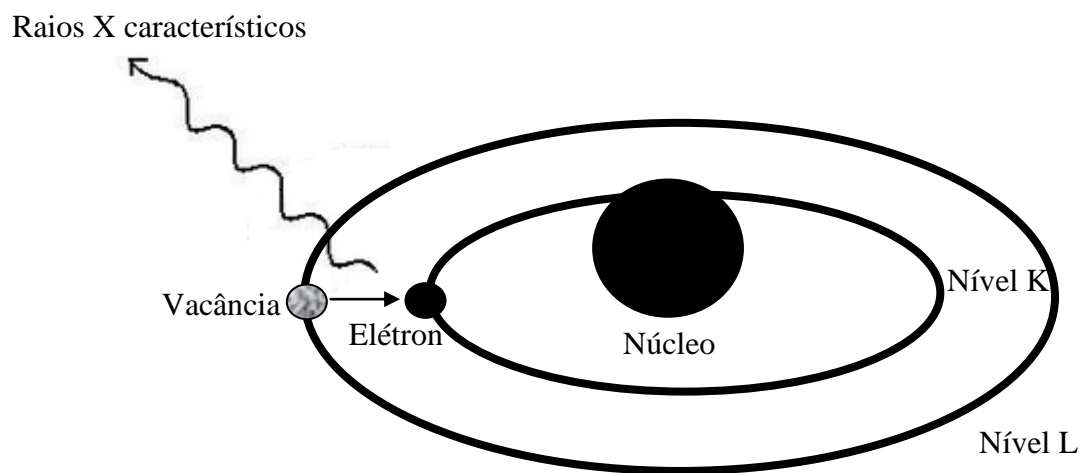


Figura 3.2. Representação esquemática simplificada do preenchimento da vacância, anteriormente criada, por um elétron do nível L, liberando raios X característicos.

3.1.1. Linhas de emissão

Os fótons de raios X emitidos a partir destas transições entre estados quânticos, que apresentam uma energia característica para cada elemento químico, formam o espectro característico de raios X. A energia dos fótons emitidos corresponde à diferença de energia entre os dois estados quânticos envolvidos. Como exemplo, a transição entre um elétron do subnível L3 para o nível K, resulta na emissão de fótons K-L3. A energia destes fótons é expressa da seguinte forma:

$$E_{K-L_3} = E_K - E_{L_3} \quad [3.1]$$

Se a transição ocorrida for do subnível M3 para o nível K, temos a emissão de fótons da linha K-M3, cuja energia será expressa por:

$$E_{K-M_3} = E_K - E_{M_3} \quad [3.2]$$

As transições entre estados quânticos são representadas em termos de um diagrama de níveis de energia. Na figura 3.3 podem ser observadas, de forma esquemática, as principais linhas de emissão até $n = 4$.

Entretanto, existem transições entre estados quânticos que são consideradas proibidas (EISBERG E RESNIK, 1988), pois não satisfazem as regras de seleção para a variação dos números quânticos, dadas por:

$$\begin{pmatrix} \Delta l = \pm 1 \\ \Delta j = 0, \pm 1 \end{pmatrix} \quad [3.3]$$

Para que ocorra uma transição entre dois estados quânticos é necessário que um elétron seja liberado, o que somente acontece quando a energia da radiação incidente é igual ou superior à energia de ligação deste elétron ao átomo.

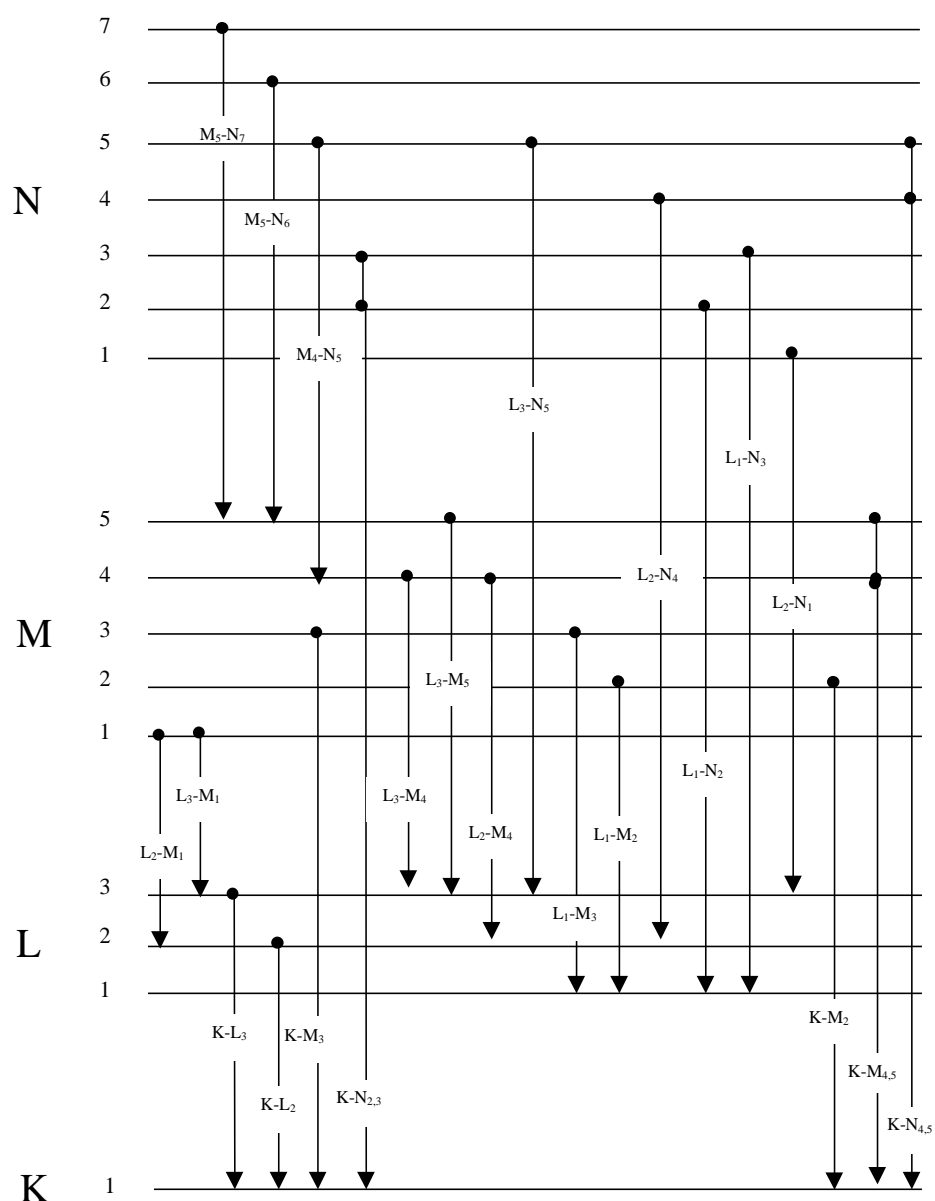


Figura 3.3. Diagrama de energias para as linhas K, L, M e N (ANJOS, 2000a).

3.1.2. A probabilidade de excitação

A fração da radiação incidente que ocasiona a emissão de uma determinada linha de raios X característicos é determinada pela probabilidade de excitação, que é produto de três outras probabilidades (LACHANCE e CLAISSE, 1995)

$$p_{E_i} = p_{\text{nível}} \cdot p_{\text{linha}} \cdot p_{\text{fluorescência}} \quad [3.4]$$

Onde:

$P_{\text{nível}}$: probabilidade de a radiação incidente vir a retirar elétrons de um dado nível quântico;

P_{linha} : probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de sua série;

$P_{\text{fluorescência}}$: probabilidade de ocorrer emissão de fluorescência de raios X ao invés de elétron Auger, a partir de uma transição realizada entre dois estados quânticos.

3.1.3. A razão salto/absorção

A probabilidade de que a radiação incidente retire elétrons, preferencialmente, de um dado nível relaciona-se com a fração da radiação que é absorvida naquele nível:

$$P_{\text{nível}} = \frac{\text{absorção da radiação num nível específico}}{\text{absorção da radiação em todos os níveis}} \quad [3.5]$$

Para o nível K, tem-se:

$$p_K = \frac{r_K - 1}{r_K} \quad [3.6]$$

Onde:

τ_K : seção de choque para o efeito fotoelétrico;

r_K : razão salto/absorção.

r_K é dada por:

$$r_K = \frac{\tau_K + \tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots}{\tau_{L_1} + \tau_{L_2} + \tau_{L_3} + \tau_{M_1} + \dots} \quad [3.7]$$

Na prática, a razão salto/absorção pode ser calculada através da seguinte relação:

$$r = \frac{\tau_{E_{\text{absorção}}} - \Delta E}{\tau_{E_{\text{absorção}}} + \Delta E} \quad [3.8]$$

A probabilidade de que uma determinada linha seja emitida dentro de uma série é dada pela intensidade relativa desta linha em relação ao restante das outras linhas na série. Deste modo, a probabilidade de que a linha K-L_{2,3} seja emitida, em relação às outras linhas K, é dada por:

$$f_{K-L_{2,3}} = \frac{I_{K-L_{2,3}}}{\sum I_{\text{todas as linhas K}}} \quad [3.9]$$

Da mesma forma, a probabilidade de que a linha L₃-M_{4,5} seja emitida, em relação às outras linhas L, é dada por:

$$f_{L_3-M_{4,5}} = \frac{I_{L_3-M_{4,5}}}{\sum I_{\text{todas as linhas L}}} \quad [3.10]$$

3.1.4. O rendimento de fluorescência de raios X

Quando um elétron é ejetado de um orbital atômico pelo processo fotoelétrico, pode ocorrer a emissão de raios X ou a ejeção de elétrons secundários (ou Auger), de forma que a produção de elétrons Auger é um processo competitivo com a emissão de raios X. Neste caso, o fóton liberado é reabsorvido dentro do átomo por um outro elétron. A fração das lacunas geradas que resultam em emissão de raios X é denominada rendimento de fluorescência, sendo dependente do número atômico do elemento e da transição envolvida (linha de emissão analisada) (CHRISTIAN *et al.*, 1994; SKOOG *et al.*, 1992).

O rendimento de fluorescência para a linha K (ω_K) é dado pelo número de fótons emitidos como fluorescência de raios X, para todas as linhas K, dividido pelo número de fótons criados devido às transições entre os estados quânticos (HUBBEL *et al.*, 1994):

$$\omega_K = \frac{n_{K-L_3} + n_{K-L_2} + n_{K-M_3} + \dots}{N_K} = \frac{\sum n_K}{N_K} \quad [3.11]$$

Da mesma forma, é possível obter-se o rendimento de fluorescência para as linhas L (ω_L). Neste caso, têm-se três valores diferentes: ω_{L1} , ω_{L2} e ω_{L3} . Os elementos com baixo número atômico, que apresentam baixo rendimento de fluorescência, exibem,

consequentemente, baixa sensibilidade analítica e baixo valor de energia de emissão, sendo, portanto, mais difíceis de serem determinados por XRF (CHRISTIAN *et al.*, 1994, SKOOG *et al.*, 1992). Na figura 3.4 (HUBBEL *et al.*, 1994) pode ser observado o rendimento de fluorescência de raios X para linhas K e L, em função do número atômico.

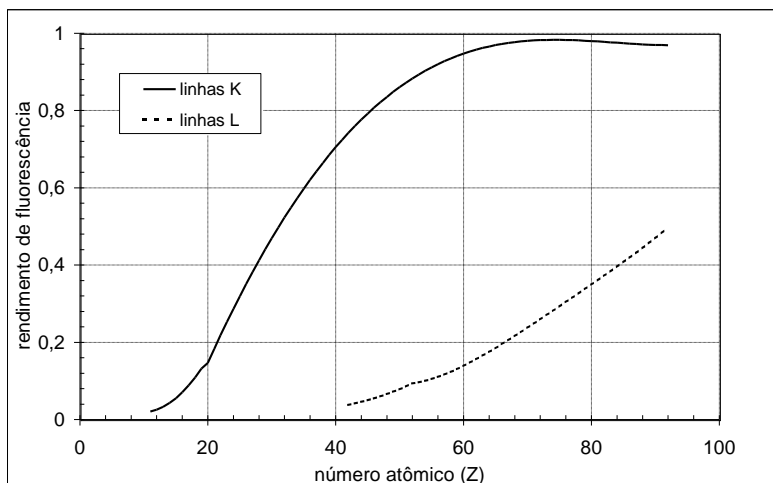


Figura 3.4. Curvas de rendimento de fluorescência para as linhas K e L (HUBBEL *et al.*, 1994).

3.2. A interação dos raios X com a matéria

3.2.1. O coeficiente de absorção de massa

Quando um feixe de raios X atravessa um determinado material, alguns de seus fótons interagem com átomos deste material, podendo originar três tipos de interação: absorção fotoelétrica; espalhamento coerente (ou *Rayleigh*) e espalhamento incoerente (ou *Compton*).

A taxa de fótons transmitidos quando um feixe de fótons, com intensidade I_0 e energia E , atravessa um material puro de espessura x é dada por (CESAREO *et al.*, 1992):

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 \cdot \rho \mu(E) \quad [3.12]$$

$$dI = -I_0 \cdot \rho \mu(E) dx \quad [3.13]$$

Integrando-se entre 0 e x, tem-se:

$$I = I_0 \cdot \text{EXP}(-\mu(E) \rho \cdot x) \quad [3.14]$$

Onde:

$\mu(E)$: coeficiente de absorção de massa do material para energia E;

ρ : densidade do material.

O coeficiente de absorção de massa é representado por três processos diferentes de interação dos raios X com o material:

$$\mu(E) = \tau(E) + \sigma_{\text{inc.}}(E) + \sigma_{\text{coe.}}(E) \quad [3.15]$$

Onde:

$\tau(E)$: coeficiente de absorção de massa fotoelétrica;

$\sigma_{\text{inc.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento incoerente;

$\sigma_{\text{coe.}}(E)$: coeficiente de absorção de massa para espalhamento coerente.

Se o material absorvedor for um composto ou uma mistura, o coeficiente de absorção de massa $\mu(E)$ pode ser avaliado como uma média ponderada de cada elemento da mistura:

$$\mu(E) = \sum_i^n W_i \mu_i(E) \quad [3.16]$$

Onde:

$$\sum_i^n W_i = 1 \quad [3.17]$$

3.2.2. A absorção fotoelétrica

Na absorção fotoelétrica, um fóton da radiação incidente é absorvido por um elétron orbital e, como consequência, um elétron é liberado do átomo com uma energia E_e dada por:

$$E_e = h\nu - E_B \quad [3.18]$$

Onde:

$h\nu$: energia do fóton;

E_B : energia de ligação do elétron.

Com a ejeção de um elétron do átomo, há o aparecimento de uma vacância, gerando uma situação de instabilidade. Esta vacância será preenchida por um elétron de um orbital mais externo, ocorrendo emissão de raios X característicos ou de elétron Auger.

3.2.3. O espalhamento coerente

No espalhamento coerente, fótons com energia E_0 interagem com elétrons orbitais do átomo sendo espalhados elasticamente, com a mesma energia E_0 , sem que o átomo sofra ionização ou excitação. A intensidade da radiação espalhada pelo átomo é determinada através da soma das amplitudes da radiação espalhada coerentemente por cada elétron deste átomo. Este processo predomina em baixas energias e para materiais com elevado número atômico. A seção de choque diferencial para espalhamento coerente é dada por (CESAREO *et al.*, 1992):

$$\frac{d\sigma_{\text{coe.}}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \cdot (1 + \cos^2(\theta)) [F(q, Z)]^2 \quad [3.19]$$

Onde:

$F(q, z)$: fator de forma;

r_0 : raio clássico do elétron ($2,818 \times 10^{-13}$ cm);

q : momento transferido; dado por:

$$q = \frac{E(\text{eV}) \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{12398} \quad [3.20]$$

3.2.4. O espalhamento incoerente

O Espalhamento Incoerente ou Compton ocorre a partir da interação entre um fóton de energia E_0 e um elétron livre. Neste processo o fóton é totalmente absorvido, resultando no aparecimento de um novo fóton com energia E_c , o qual é espalhado em uma direção θ , em relação ao fóton original. O fóton transfere energia e momento para o elétron, que recua de um ângulo ϕ em relação à direção do fóton incidente. A conservação de energia durante o processo de interação estabelece que (CESAREO *et al.*, 1992):

$$E_0 = E_c + E_{e-} \quad [3.21]$$

Onde:

E_{e-} : energia do elétron após o processo de interação.

A energia do fóton espalhado, em keV, é dada por:

$$E_c = \frac{E_0}{1 + \frac{E_0}{511}(1 - \cos(\theta))} \quad [3.22]$$

A energia cinética do elétron, em keV, devido ao recuo é dada por:

$$E_{e-} = E_0 \cdot \left(\frac{\left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)}{1 + \left(\frac{E_0}{511} \cdot (1 - \cos(\theta)) \right)} \right) \quad [3.23]$$

Quando $\theta = \pi$, ocorre a máxima transferência de energia para o elétron, e conseqüentemente, o fóton espalhado possui menor energia.

$$E_c(\theta = \pi) = \frac{E_0}{1 + \frac{2E_0}{511}} \quad [3.24]$$

$$E_e(\theta = \pi) = E_0 \left(\frac{1}{1 + \frac{511}{2E_0}} \right) \quad [3.25]$$

O espalhamento incoerente é um fator indesejável na Fluorescência de Raios X, devido à sua contribuição para a radiação de fundo presente no espectro, aumentando, conseqüentemente, o limite de detecção.

A distribuição angular para espalhamento incoerente de fótons pode ser calculada através da fórmula de Klein-Nishina (CESAREO *et al.*, 1992). A fórmula de Klein-Nishina representa a seção de choque diferencial que descreve a probabilidade do espalhamento incoerente por ângulo sólido, de um fóton individual, por elétron livre:

$$\frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} = \frac{r_0^2}{2} \left[\left(\frac{1}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta))^2)} \right) \left(1 + \cos^2(\theta) + \frac{\alpha^2 \cdot (1 - \cos(\theta))^2}{(1 + \alpha(1 - \cos(\theta)))} \right) \right] \quad [3.26]$$

Onde:

$$\alpha = \frac{E_0}{511} \quad [3.27]$$

A seção de choque diferencial para espalhamento incoerente é dada por:

$$\frac{d\sigma_{inc.}}{d\Omega} = \frac{d\sigma_{K-N}}{d\Omega} \cdot S(q, Z) \quad [3.28]$$

Onde:

$S(q, Z)$: função espalhamento incoerente.

3.3. Análise quantitativa por Fluorescência de Raios X

Para a análise quantitativa por Fluorescência de raios X assume-se que uma amostra seja homogênea, isto é, que a distribuição dos elementos i seja uniforme em todo o seu

volume, apresente densidade ρ_M e uma espessura D , sendo composta por n elementos com diferentes concentrações W_i ($i = 1, \dots, n$), conforme observado na figura 3.5 (ANJOS, 2000). A intensidade da radiação fluorescente (para a linha K-L_{2,3}) emitida por um elemento i , na camada dx , quando um feixe colimado de raios X (de energia E_0 e intensidade I_0) atinge a amostra em um ângulo ψ_1 (em relação à sua superfície) e o detector, em um ângulo ψ_2 , é dada por (DE BOER *et al.*, 1990):

geometria parâmetros fundamentais

$$dI_{i,K-L_{2,3}} = (I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2) \cdot \left[\tau_i(E_0) \cdot \omega_{i,K-L_{2,3}} \cdot f_{i,K-L_{2,3}} \cdot \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \cdot \varepsilon(E_i).$$

absorção da radiação na energia E_0 absorção da radiação na energia E_i

$$\cdot \left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_0) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin(\Psi_1)} \right) \right] \left[\text{EXP} \left(-\mu_M(E_i) \cdot \rho_M \cdot \frac{x}{\sin(\Psi_2)} \right) \right] \cdot dx \quad [3.29]$$

Onde:

I_0 : intensidade da radiação incidente;

Ω_1 : ângulo sólido relativo à fonte;

Ω_2 : ângulo sólido relativo ao detector;

E_0 : energia do feixe incidente;

E_i : energia do feixe emergente;

$\tau_i(E_0)$: seção de choque para o efeito fotoelétrico;

$\omega_{i,K-L_{2,3}}$: rendimento de fluorescência;

$f_{i,K-L_{2,3}}$: probabilidade de emissão da linha K-L_{2,3};

$\varepsilon(E_i)$: eficiência do detector para a energia da radiação fluorescente emitida pelo elemento i ;

$\mu_M(E_0)$: coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia E_0 dos fótons da radiação incidente;

$\mu_M(E_i)$: coeficiente de absorção de massa da amostra para a energia da radiação fluorescente (E_i) produzida por um elemento i na amostra.

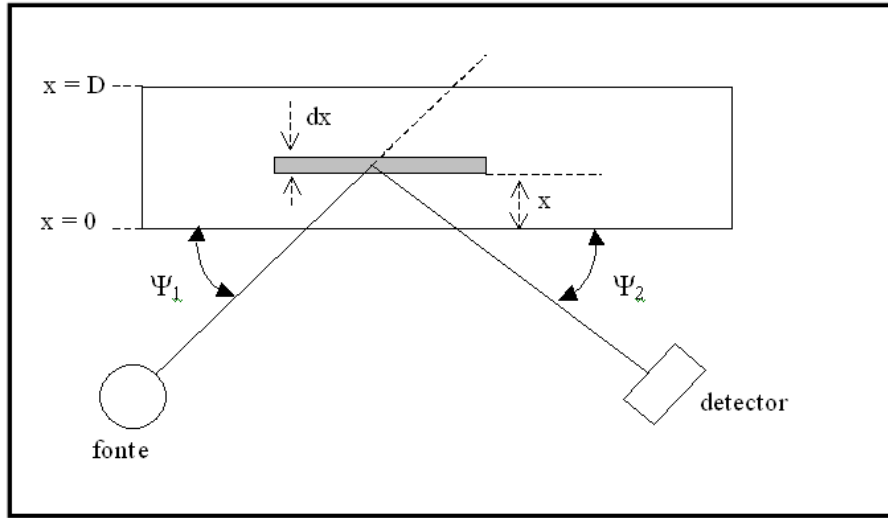


Figura 3.5. A geometria utilizada na dedução das equações de fluorescência de raios X (ANJOS, 2000).

Agrupando-se os termos responsáveis pela produção de fluorescência em um único termo - a constante dos parâmetros fundamentais (K_i):

$$K_i = \left[\tau_i(E_0) \omega_{i,K-L_{2,3}} f_{i,K-L_{2,3}} \left(\frac{r_K - 1}{r_1} \right) \right] \quad [3.30]$$

E ainda as constantes I_0 , Ω_1 e Ω_2 (que dependem apenas da intensidade da fonte e da geometria do sistema fonte-detector) no fator de geometria do sistema (G):

$$G = I_0 \cdot \Omega_1 \cdot \Omega_2 \quad [3.31]$$

Reescrevendo-se os coeficientes de absorção de massa para as energias dos feixes incidente e emergente como um coeficiente de absorção de massa total, tem-se que:

$$\chi_i(E_0, E_i) = \frac{\mu_M(E_0)}{\sin(\Psi_1)} + \frac{\mu_M(E_i)}{\sin(\Psi_2)} \quad [3.32]$$

Substituindo-se as equações 3.29, 3.30 e 3.31 na equação 3.28, e integrando-se em toda a espessura da amostra, a intensidade da radiação fluorescente de um elemento i , com concentração W_i , na amostra será dada por:

$$I_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i).\rho_i.\frac{1}{\chi_i.\rho_M}.[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.D)] \quad [3.33]$$

Onde:

$\rho_M.D$: densidade superficial da amostra ($\text{cm}^2.\text{g}^{-1}$);

$\frac{\rho_i}{\rho_M} = W_i$: concentração do elemento i na amostra em ($\mu\text{g}.\text{g}^{-1}$) ou ($\text{g}.\text{kg}^{-1}$).

O produto $G.K_i.\varepsilon_i(E_i)$ pode ser representado por uma outra variável:

$$S_i = G.K_i.\varepsilon_i(E_i) \quad [3.34]$$

O termo S_i é denominado sensibilidade do sistema para o elemento i na amostra, sendo função dos parâmetros fundamentais, do fator de geometria associado ao arranjo experimental e da eficiência de detecção. Desta forma, a equação 3.32 pode ser reescrita como:

$$I_i = S_i.W_i.\frac{[1 - \text{EXP}(-\chi_i(E_0, E_i).\rho_M.D)]}{\chi_i(E_0, E_i)}. \quad [3.35]$$

3.4. A razão $K\alpha/K\beta$

O princípio desta técnica está nos diferentes coeficientes de absorção para as linhas $K\alpha$ e $K\beta$. Se um elemento de um determinado pigmento encontra-se na superfície de uma amostra, os fluxos de raios X são ligeiramente afetados pela absorção da mesma. Se um elemento está presente a uma certa profundidade, ou seja, em uma camada inferior, a radiação característica tem de penetrar através de uma camada superior e as características dos fluxos de raios X são alteradas. A relação $K\alpha/K\beta$ geralmente diminui, porque o

coeficiente de atenuação para uma linha $K\alpha$ é maior do que para $K\beta$ (exceto para as bordas de absorção). Quando a taxa de contagem de $K\alpha$ e a razão $K\alpha/K\beta$ forem determinadas para qualquer pigmento na camada superior, os valores ficam muito perto da curva de calibração e em uma camada inferior, mais distante. Quando é uma mistura, os valores ficam próximos a curva de calibração. (TROJEK 2010).

Quando várias camadas são analisadas por EDXRF um dos problemas mais importantes consiste em identificar o elemento de cada camada correspondente. Essas questões podem ser resolvidas, em muitos casos, medindo a taxa de intensidade dos picos da linha K ou L para elementos selecionados. Para amostras infinitamente finas, os valores para as razões $K\alpha/K\beta$ e $L\alpha/L\beta$ são geralmente tabuladas (figuras 3.6 e 3.7), assim, quando desvios desses valores de razão são detectados, estes podem ser mostrados dependendo da espessura e na localização relativa do elemento selecionado para o cálculo da relação dentro da estrutura de múltiplas camadas.

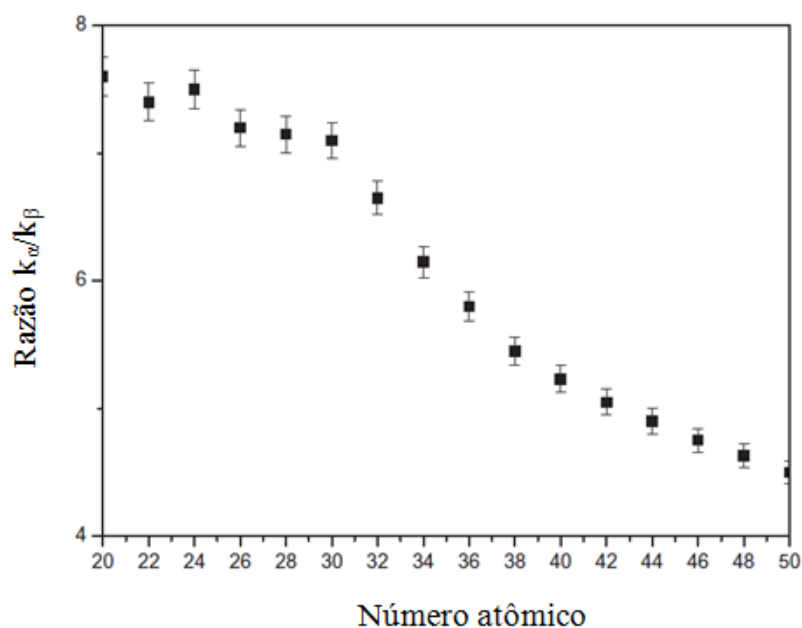


Figura 3.6. Relação média $K\alpha/K\beta$ versus o número atômico Z , para amostras infinitamente finas. (CESAREO, *et al.*; 2013)

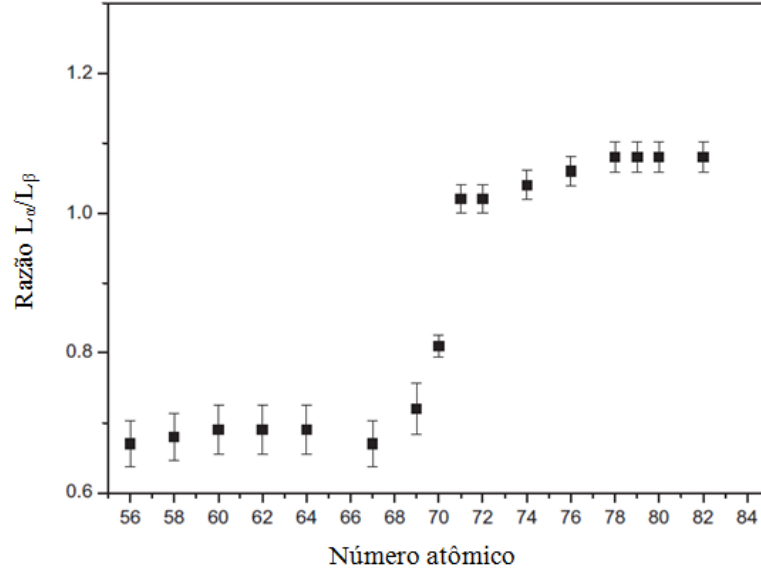


Figura 3.7. Relação média $L\alpha/L\beta$ versus o número atômico Z , para amostras infinitamente finas. (CESAREO, *et al.*; 2013)

Os valores teóricos são calculados de forma simples no caso de amostras infinitamente finas, ou seja, quando interações secundárias na amostra podem ser consideradas insignificantes. Neste caso, corresponde para exemplos onde os valores de espessura são extremamente pequenos tais como, por exemplo, <1, 0,5, 0,15 e 0,2 μm para cobre, prata, ouro e chumbo, respectivamente, assim a espessura da amostra é considerada "infinitamente fina". (CESAREO 2013).

Os valores experimentais da relação $K\alpha/K\beta$ podem variar quando o elemento não está em uma amostra "infinitamente fina". Para uma amostra de qualquer espessura, os efeitos de auto-atenuação devem ser levados em consideração, como a diferente atenuação das Linhas $K\alpha$ e $K\beta$ (ou linhas $L\alpha$ e $K\beta$) geradas em um ponto da amostra sofre efeitos de atenuação na própria amostra mesmo antes alcançando o detector. Isso pode ser expresso pela seguinte equação:

$$I = I_0 \int_0^t e^{-\mu(E_0)x} A e^{-\mu(E_{\text{Line}})x} dx \quad (1)$$

Onde I é a intensidade da linha em consideração, I_0 é a intensidade proveniente da fonte de raios-X, μ é o coeficiente de atenuação (em cm^{-1}) e x é a espessura da amostra. Pela integração da Eq. (1) as relações das razões $K\alpha/K\beta$ ou $L\alpha/L\beta$ - devido à auto-atenuação podem ser deduzidas do seguinte modo:

$$\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} = \left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{\text{thin}} \frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_0 + \mu_1} \cdot \frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \quad (2)$$

$$\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} = \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)_{\text{thin}} \frac{\mu_0 + \mu_2}{\mu_0 + \mu_1} \cdot \frac{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_1)d}}{1 - e^{-(\mu_0 + \mu_2)d}} \quad (3)$$

Onde:

$$\left(\frac{K_{\alpha}}{K_{\beta}} \right)_{\text{thin}} \text{ and } \left(\frac{L_{\alpha}}{L_{\beta}} \right)_{\text{thin}}$$

representam as razões das intensidades das linhas para amostras infinitamente finas; - μ_0 é o coeficiente de atenuação linear (em cm^{-1}) do elemento considerado na energia incidente E_0 (ou energia incidente média E_0); deve ser observado que esse valor de energia nem sempre é fácil de determinar quando se utiliza um tubo de raios X, dependendo de suas características, na filtragem do feixe de raios X e no endurecimento do feixe na amostra (CESAREO 2013).

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. O sistema portátil de EDXRF

Os componentes do sistema portátil de EDXRF da Amptek serão resumidamente descritos nos próximos itens.

4.1.1. Tubo de raios X

O tubo de raios X utilizado foi o modelo Mini-X da Amptek (Figura 4.1). Na tabela 4.1 encontram-se as especificações do tubo de raios X.



Figura 4.1. Tubo de raios Mini-X da Amptek.

Tabela 4.1. Especificações do tubo de raios X.

Corrente mínima	5 μ A
Corrente máxima	100 μ A
Voltagem mínima	10 kV
Voltagem máxima	40 kV
Potência	9 W
Massa	360 g
Anodo	Tungstênio (W)
Faixa de Temperatura de Operação	-10 °C a 50 °C

4.1.2. Detector

O detector utilizado foi o modelo X-123 SDD (*Silicon Drift Detector*) da Amptek (Figura 4.2), se trata de um sistema integrado compacto, contendo um detector de raios X propriamente dito e um pré-amplificador, um processador digital de pulsos (DP5) e um analisador multicanal (MCA), além de uma fonte de alimentação (PC5). Na figura 4.2. Na tabela 4.2 encontra-se as especificações do detector.



Figura 4.2. Detector X-123 SDD (*Silicon Drift Detector*) da Amptek.

Tabela 4.2. Especificações do detector X-123 SDD Amptek.

Massa	180 g
Faixa de energia ideal	1 keV a 40 keV
Temperatura de Operação	-20 °C a 50 °C
Espessura da janela de berílio	12,5 μm

4.1.3. Esquema do sistema portátil de XRF

Foi projetado e construído um módulo, em material plástico, para alojar o sistema tubo-detector, (figura 4.3). O ângulo entre o detector e tubo de raios X é de 60°, no intuito de permitir que os colimadores fossem projetados para fora do módulo, a uma distância de 4 cm em relação à parte frontal. As condições experimentais utilizadas nas análises com este equipamento foi uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 40 μA .

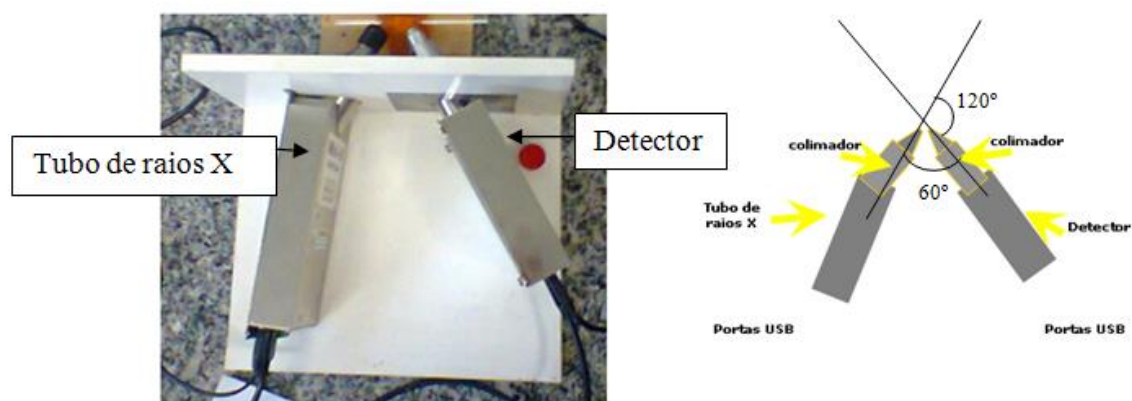


Figura 4.3. Sistema portátil de fluorescência de raios X por dispersão em energia e representação esquemática do sistema portátil de EDXRF.

4.1.4. Microscópio Óptico

O microscópio estéreo modelo SZX16 Zoom da Olympus (Figura 4.4), possibilita uma ampliação de até 100 X. O microscópio óptico foi utilizado para verificar a qualidade das amostras, verificando se as camadas ficaram bem separadas, para posteriormente analisá-las com o sistema de XRF.



Figura 4.4. Microscópio estéreo Olympus.

4.2. Preparação das amostras

As telas utilizadas para confecção das amostras, não foram telas comerciais prontas, pois algumas destas telas possuem uma camada de preparação com um pigmento branco no tecido, para que este pigmento não fosse detectado pelo equipamento e não interferisse nos resultados foi necessário criar as próprias telas, para isto, aproveitou-se as molduras das telas compradas e adquiriu-se alguns metros de tecido de algodão cru, estes presos nas molduras com o auxílio de tachinhas.

A tela foi dividida em pequenos quadrados de cerca de 1 cm de lado, com o auxílio de uma fita, tipo durex e foram colocadas etiquetas (figura 4.5) com o nome da amostra preparada naquela região. Todas as telas construídas seguiram este procedimento.

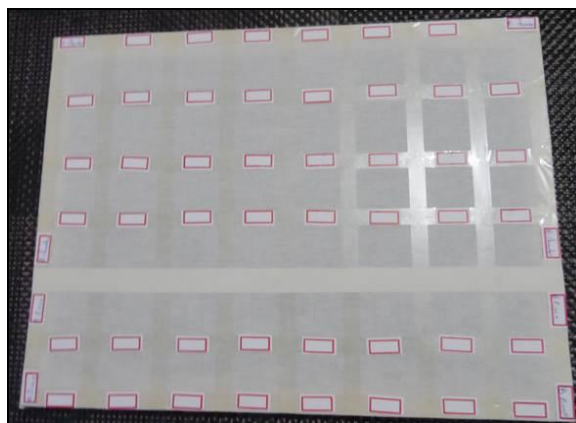


Figura 4.5. Tecido de algodão cru, preso a moldura e devidamente dividida e etiquetada.

Em seguida, preparou-se as misturas dos materiais para aplicação em tela e não foram encontradas referências contendo informações detalhadas para mistura dos pigmentos com alguma liga específica. Realizaram-se vários testes baseados em conversas com profissionais que trabalharam na área de restauração do museu nacional da UFRJ, e após várias tentativas, a melhor combinação encontrada para realizar as misturas foi o pigmento em pó e óleo de linhaça (*acrillex*). Quanto aos pigmentos em pó, existem diversas marcas comerciais disponíveis, as marcas *Rublev* (Figura 4.6) e *Kremer* foram as utilizadas. Aprontou-se uma colher de chá de pigmento em pó cerca de 5 g para um conta gotas de 5 ml de óleo de linhaça, estes misturados com o auxílio de um pincel (descartável) e copos descartáveis para não contaminar as amostras. Cada pigmento se comportou diferente com o óleo de linhaça, podendo ser necessário, dependendo do pigmento, colocar um pouco mais de óleo de linhaça até obter uma mistura homogênea e pastosa.



Figura 4.6. Pigmentos em pó da marca *Rublev*.

4.2.1. Amostras com algumas camadas e misturas de pigmentos

Foram aplicadas sobre as telas oito camadas de pigmentos iguais para criar as curvas de calibração, criando um esquema para melhor visualização de como as camadas foram aplicadas, na figura 4.7, cada quadrante recebeu uma camada de pigmento, o primeiro quadrado ficou com uma camada, o segundo com duas camadas e assim sucessivamente, até completar as oito camadas necessárias.

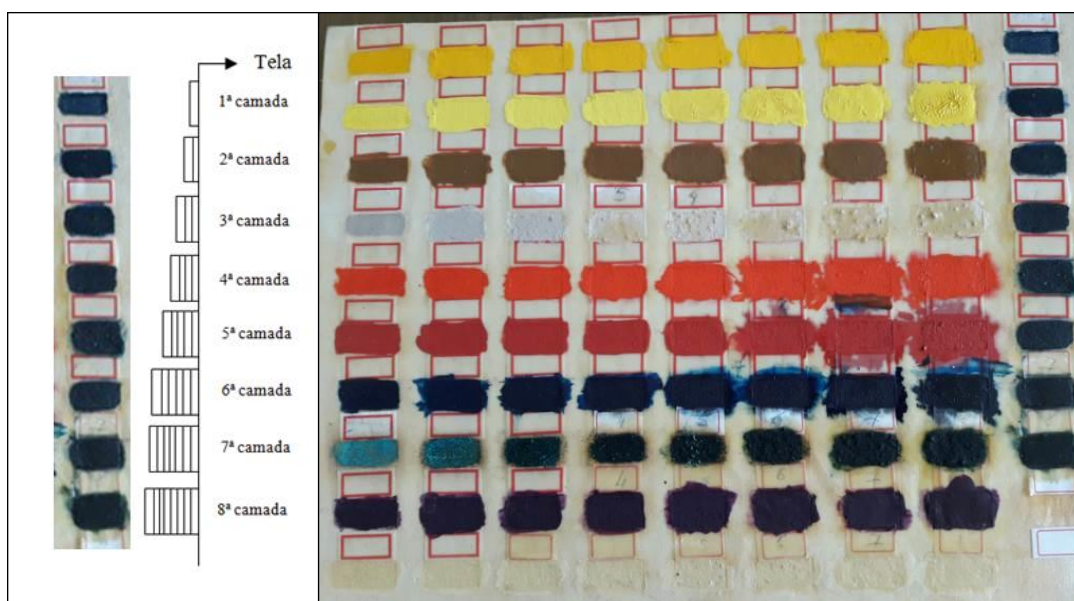


Figura 4.7. Oito camadas de pigmentos.

O nome dos pigmentos utilizados e suas respectivas composições químicas, encontram-se na tabela 4.3. Foram utilizadas quatro telas para aplicação das amostras.

Tabela 4.3. Pigmentos com oito camadas e sua respectiva composição química.

Nome do pigmento	Composição química	Cor
Amarelo de Cromo	PbCrO_4	Amarelo
Terra de siena	Fe_2O_3	Marrom
Azul de Ftalocianina	$\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$	Azul
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$	Azul
Violet (violeta de manganês)	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	Violeta
Branco de Titânio	TiO_2	Branco
Branco de Zinco	ZnO	Branco
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Verde
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Verde
Verdigris	$(\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2)$	Verde
Vermelho Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Vermelho
Realgar	As_4S_4	Vermelho

Foram feitas amostras com duas camadas de pigmentos distintos. Segue um esquema da posição das camadas, a primeira camada de pigmento é a base da amostra e a segunda camada é a superfície (Figura 4.8).

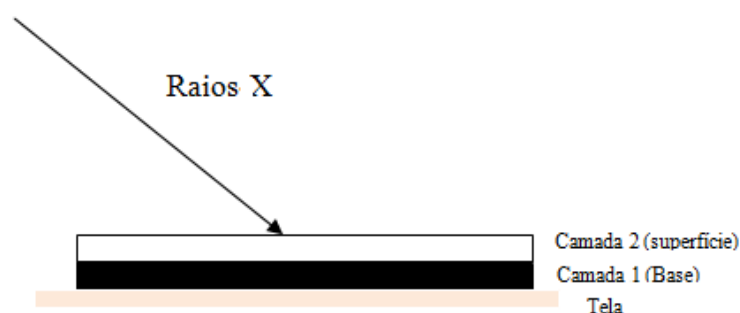


Figura 4.8. Esquema com duas camadas de pigmentos sobre a tela.

Desta forma, foram aplicadas duas camadas de pigmentos distintos e também foram realizadas algumas misturas de pigmentos diferentes (Figura 4.9). Como apresentado no esquema acima, inicialmente, foi aplicada uma camada inferior de pigmento, a base, e após aguardar a secagem, por cerca de 20 dias, foi aplicado uma segunda camada de pigmento. A descrição das amostras encontram-se na tabela 4.4.



Figura 4.9. Amostras com duas ou três camadas de pigmentos e misturas.

Tabela 4.4. Descrição das amostras com duas camadas de pigmentos e misturas.

1ª Camada (Base)	2ª Camada (superfície)
Amarelo de Cromo	Azul Ftalocianina
Amarelo de Cromo	Terra de siena
Azul Ftalocianina	Amarelo de Cromo
Azul Ftalocianina	Violet
Terra de siena	Amarelo de Cromo
Branco de zinco	Azul da Prússia
Branco de Titânio	Azul da Prússia
Azul da Prússia	Malaquita
Branco de Titânio	Malaquita
Azul da Prússia	Branco de zinco
Malaquita	Branco de Zinco
Branco de Titânio	Branco de Zinco
Viridian	Branco de Zinco
Branco de zinco	Viridian
Branco de zinco	Branco de Titânio
Branco de titânio	Viridian
Realgar	Vermelho ocre
Vermelho ocre	Realgar
Mistura	
Branco de Zinco	Branco de Titânio
Vermelho ocre	Realgar

As amostras foram analisadas pelo sistema de fluorescência de raios X portátil, (Figura 4.10). Quanto às condições experimentais, usou-se uma voltagem de 30 kV e uma corrente de 40 μ A para análise de todas as amostras.



Figura 4.10. Análise com o sistema XRF da Amptek.

Foram feitas também amostras com três camadas de pigmentos distintos (Figura 4.11), segue o esquema com a disposição destas camadas, a primeira camada é a base, a segunda camada é a camada intermediária e por último a terceira camada corresponde a superfície. A descrição das amostras encontram-se na tabela 4.5.

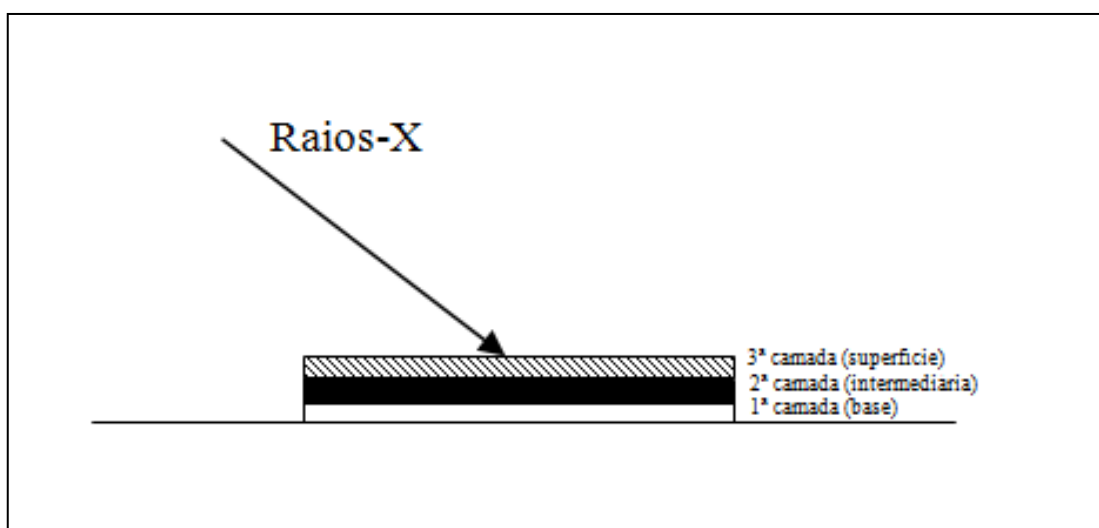


Figura 4.11. Esquema com três camadas de pigmentos.

Tabela 4.5. Descrição das amostras com três camadas de pigmentos.

1ª Camada (Base)	2ª Camada (superfície)	3ª Camada
Carbonato de cálcio	Vermelho ocre	Realgar
Carbonato de cálcio	Realgar	Vermelho ocre

4.2.2 Amostras com pigmentos do século XIX e do antigo Egito

Foram feitas amostras com pigmentos do século XIX e do antigo Egito, utilizando os mesmos procedimentos citados anteriormente na confecção das mesmas e manipulando mais duas telas. O nome dos pigmentos, suas marcas comerciais e composição química encontram-se descritas nas tabelas 4.6 e 4.7.

Tabela 4.6. Pigmentos do século XIX.

Nome do pigmento	Composição química	Marca	Cor
Amarelo de cromo	PbCrO_4	Rublev	Amarelo
Amarelo de Nápoles	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	Rublev	
Amarelo de chumbo e estanho	Pb_2SnO_4	Rublev	
Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$	Rublev	Azul
Burnt Umber	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$	Rublev	Marrom
Raw umber	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$	Rublev	
Minium	PbO	Rublev	Vermelho
Vermilion	HgS	Rublev	
Óxido de cromo brilhante	Cr_2O_3	Rublev	Verde
Viridian	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Kremer	
Branco de zinco	ZnO	Rublev	Branco
Branco de chumbo	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Rublev	

Tabela 4.7. Pigmentos do antigo Egito.

Nome do pigmento	Composição química	Marca	Cor
Amarelo ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Rublev	Amarelo
Vermelho ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Rublev	Vermelho
Realgar	$\alpha\text{As}_4\text{S}_4$	Rublev	
Azul egípcio	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$	Rublev	Azul
Azurita	$(2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2)$	Rublev	
Negro de osso	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$	Rublev	Preto
Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	Rublev	Verde
Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	comercial	Branco
Carbonato de cálcio	CaCO_3	comercial	

Para os pigmentos do Século XIX, inicialmente, foi aplicada uma camada de preparação com o pigmento branco de chumbo (Figura 4.12).



Figura 4.12. Camada de preparação com o pigmento branco de chumbo.

Após esperar a secagem da camada de preparação, por cerca de 20 dias, foi aplicado uma segunda camada de pigmento do século XIX (Figura 4.13). A descrição das amostras criadas encontram-se na tabela 4.8.



Figura 4.13. Pigmentos do século XIX aplicados sobre tela.

Tabela 4.8. Duas camadas de pigmentos do século XIX aplicados sobre tela.

Camada 1	Camada 2	Composição química
Branco de chumbo $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	Amarelo de Cromo	PbCrO_4
	Amarelo de Nápoles	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$
	Amarelo de Chumbo e Estanho	[I] Pb_2SnO_4 [III] $\text{PbSn}_{0.76}\text{Si}_{0.24}\text{O}_3$
	Azul da Prússia	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$
	Minium	Pb_3O_4
	Óxido de Cromo Brilhante	Cr_2O_3
	Viridiam	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Raw Umber	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$
	Burnt Umber	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2$

Para os pigmentos do antigo Egito foram utilizados para camada de preparação os pigmentos gesso e o carbonato de cálcio, em seguida, após secagem do pigmento, cerca de 20 dias, foi aplicada uma camada de pigmento do antigo Egito (Figura 4.14). A descrição das amostras encontram-se na tabela 4.9.



Figura 4.14. Pigmentos do antigo Egito aplicados sobre tela.

Tabela 4.9. Duas camadas de pigmentos do antigo Egito aplicados sobre tela.

Camada 1	Camada 2	Composição química
Gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Azul Egípcio	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$
	Carbonato de Cálcio	CaCO_3
	Amarelo Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Vermelho Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Negro de Osso	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$
Carbonato de Cálcio (CaCO_3)	Azurita	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Malaquita	$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
	Azul Egípcio	$\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$
	Gesso	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	Amarelo Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Vermelho Ocre	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Negro de Osso	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$

Essas combinações de pigmentos do antigo Egito foram realizadas para que fosse feito um estudo dos pigmentos do antigo Egito da Coleção Egípcia do Museu Nacional, da UFRJ.

Quando as amostras encontravam-se bem secas, após cerca de 20 a 30 dias, com o auxílio de um estilete, foram cortados pequenos quadrados (figura 4.15), para análise no microscópio óptico.



Figura 4.15. Retirada de amostras para análise no microscópio.

O microscópio ótico foi utilizado para visualizar de forma ampliada as amostras e verificar a qualidade delas, se as camadas ficaram bem separadas, ou seja, se não houve mistura entre os pigmentos. (Figura 4.16).



Figura 4.16. Análise de uma amostra no microscópio ótico.

4.3. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ em artefatos do antigo Egito

Foram analisados por CASTRO, 2014, utilizando a técnica de fluorescência de raios X, com o equipamento portátil de fluorescência do LIN, o esquife de Sha-Amun-Em-Su, o esquife de Hori, o esquife de Harsiese, o esquife de Pestjef, uma Máscara Funerária dourada e um Fragmento de esquife. Os dados dos espectros de fluorescência de raios X obtidos nas análises foram utilizados para aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$. As condições experimentais seguem as mesmas utilizadas nas medidas das amostras criadas acima, 30kV e 40 μ A. Mais informações sobre os artefatos encontram-se no Anexo B.

4.4. Mesa de posicionamento automático

O sistema de fluorescência de raios X do LIN foi muito utilizado em diversas análises na área de arqueometria nos últimos anos. Nas análises feitas neste trabalho, sentiu-se a necessidade de desenvolver uma mesa automatizada para o sistema, pois até então o sistema não possuía uma base fixa, muitas vezes foi necessário improvisar algumas bases para realizar as análises, com isso, mais tempo era utilizado para que elas pudessem ser feitas, assim, para otimizar o tempo e melhorar a questão do posicionamento do equipamento em relação a obra analisada houve a necessidade da construção da mesa de posicionamento automático do LIN e com o uso desta, ambicionou também trabalhos futuros na área de MA-XRF.

O Controle Automático tem desempenhado um papel vital no avanço da engenharia e da ciência, tornando-se parte importante e integrante em processos industriais e de manufatura modernos, além da sua extrema importância para os veículos espaciais, sistemas de guiamento de mísseis, sistemas robóticos e similares (Ogata, 2011).

As inovações quanto aos sistemas automáticos em diversos segmentos do mercado como na telefonia, informática, sistemas inteligentes de navegação veicular, sistemas de automação em residências é uma realidade. Uma dessas grandes inovações é o Arduino. Esta placa vem ganhando cada vez mais espaço no cenário dos sistemas de controle automático e, na maioria dos casos, se mostra muito eficiente e economicamente viável (McRoberts, 2011).

A placa Arduino é baseada num microcontrolador muito versátil que potencializa suas funções para além de uma simples interface passiva de aquisição de dados, podendo operar sozinha no controle de vários dispositivos e tendo assim aplicações em instrumentação embarcada e robótica. O Arduino é uma plataforma de hardware open source, de fácil utilização, ideal para a criação de dispositivos que permitam interação com o ambiente, dispositivos estes que utilizem como entrada sensores de temperatura, luz, som etc., e como saída leds, motores, displays, auto-falantes etc., criando desta forma possibilidades ilimitadas. A plataforma utiliza-se de uma camada simples de software implementada na placa. Possui uma interface amigável no computador que utiliza a linguagem C/C++, a qual é *open source*. A placa Arduino se conecta ao PC através de uma porta USB. (R. de SOUZA *et al.*, 2011)

Quando se pensa no processo de fabricação de peças utilizando máquinas, lembra-se imediatamente do torno mecânico, máquina extremamente versátil e robusta que,

embora antiga, continua muito utilizada na confecção ou no acabamento de peças dos mais diversos tipos e formas. Porém, com a modernização do parque tecnológico e com a evolução da automação, em grande número de aplicações industriais são também muito utilizadas as máquinas CNC (Comando Numérico Computadorizado). As máquinas CNC são equipamentos programáveis que apresentam a capacidade de controlar, por programação, a velocidade, aceleração e posicionamento de eixos ou ferramentas. (ASSIS *et al.*, 2009).

A mesa foi criada de forma que o equipamento possa se deslocar sobre os eixos X,Y e Z. O sistema de XRF é conectado em um computador (figura 4.17) através de portas USB e posicionado sobre a mesa, através de comandos o sistema se deslocará sobre os eixos.

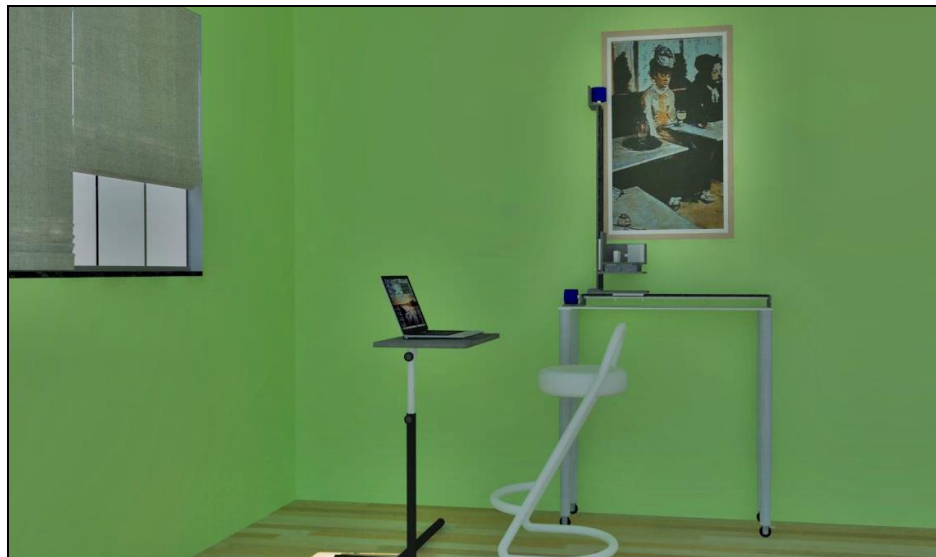


Figura 4.17. Sistema ligado ao computador sobre a mesa de posicionamento.

O sistema foi programado para o sistema se deslocar sobre o eixo X, fazendo a varredura do objeto em vários pontos na horizontal, na posição Y, se movimentando na vertical e também se movimentará na direção Z, se deslocando para frente e para trás, obtendo uma melhor precisão em relação a distância do equipamento de Raios X em relação a obra a ser analisada (Figura 4.18).

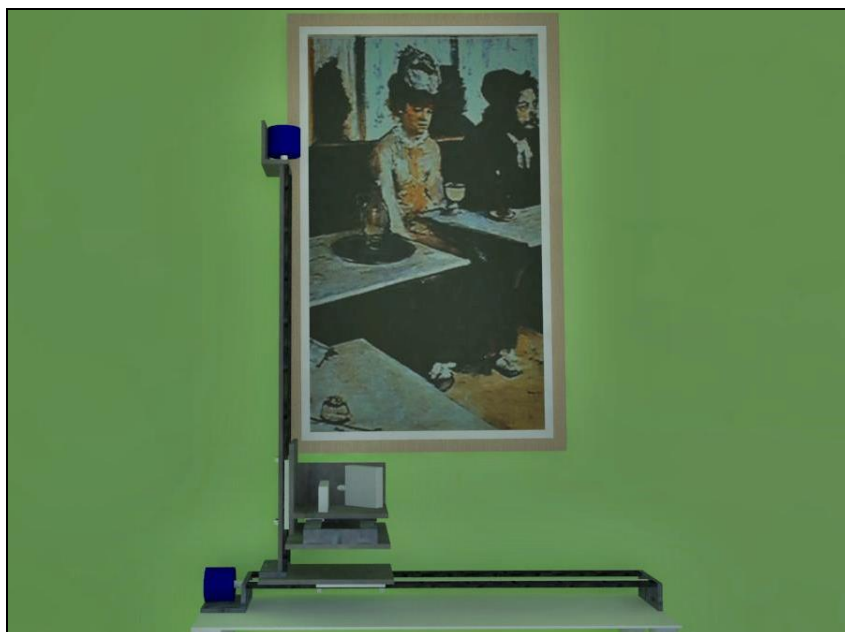


Figura 4.18. Sistema posicionado na frente da amostra.

O sistema é portátil, podendo assim ser desmontado e transportado para realizar análises de obras *in situ*, de pequenas e grandes dimensões. Os pés da mesa são ajustáveis (sistema de rosqueamento) para ser nivelado em qualquer base.

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A técnica de fluorescência é geralmente considerada uma boa técnica para a análise de superfícies. Como descrito por Neelmeijer, *et al.* (2000), as relações de $K\alpha/K\beta$ e $L\alpha/L\beta$ dependem da distribuição de profundidade dos elementos e podem ser determinados utilizando uma técnica descrita por Trojek, *et al.* (2007). Por exemplo, algumas das amostras criadas foram submetidas ao microscópio óptico, as imagens abaixo foram da seção transversal das amostras, pode-se observar na figura 5.1 o pigmento azul egípcio (CaO.CuO.4SiO_2) sobre o pigmento gesso ($\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$), ou seja o elemento cálcio (Ca) presente no gesso está mais profundo do que o elemento cobre (Cu) presente no azul egípcio (CaO.CuO.4SiO_2), na figura 5.2 o pigmento malaquita ($\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$) sobre o pigmento carbonato de cálcio (CaCO_3), ou seja o cobre (Cu) sobre o cálcio (Ca), tendo assim sempre uma camada na superfície e uma camada mais profunda.

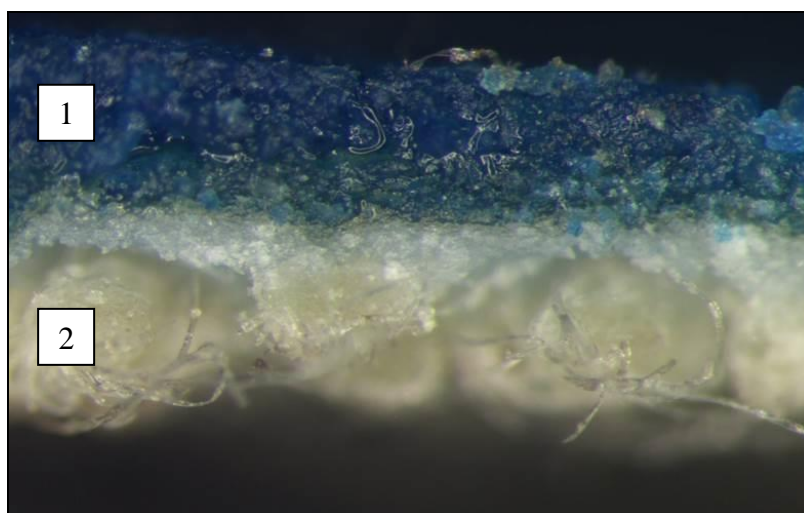


Figura 5.1. 1. Pigmento Azul Egípcio. 2. Pigmento gesso.

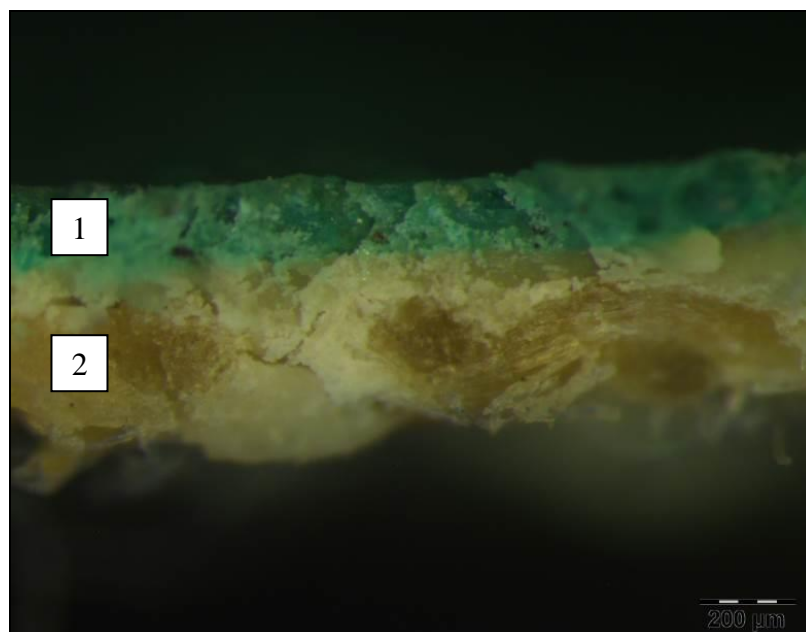


Figura 5.2. 1. Pigmento malaquita. 2. Pigmento carbonato de cálcio.

Para verificar as espessuras de algumas amostras analisadas, foi utilizado o microscópio óptico. Onde pelas figuras 5.3 à 5.10 variam entre 63,83 à 185,31 μm .

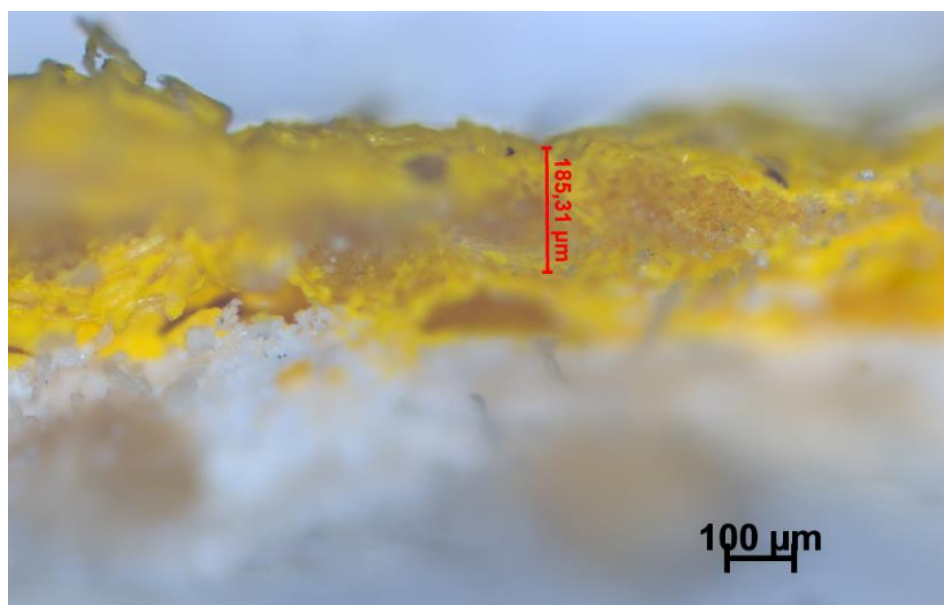


Figura 5.3. Oito camadas do pigmento amarelo ocre –
Espessura aproximada de 185,31 μm .

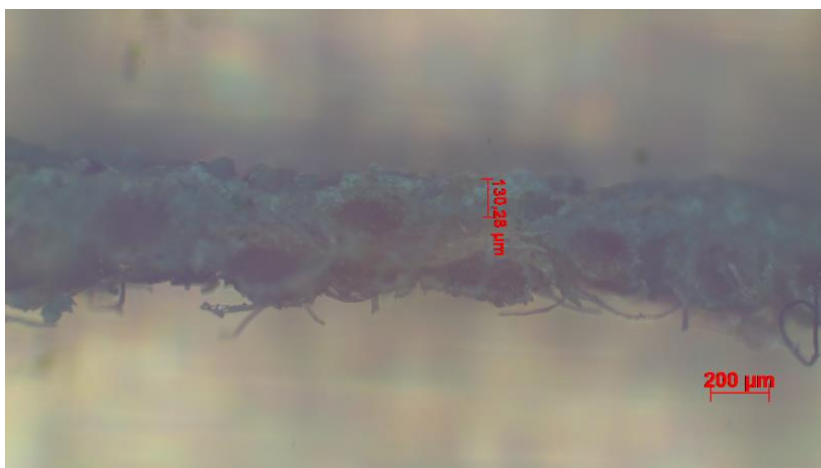


Figura 5.4. Três camadas do pigmento malaquita – Espessura aproximada de 130,28μm.

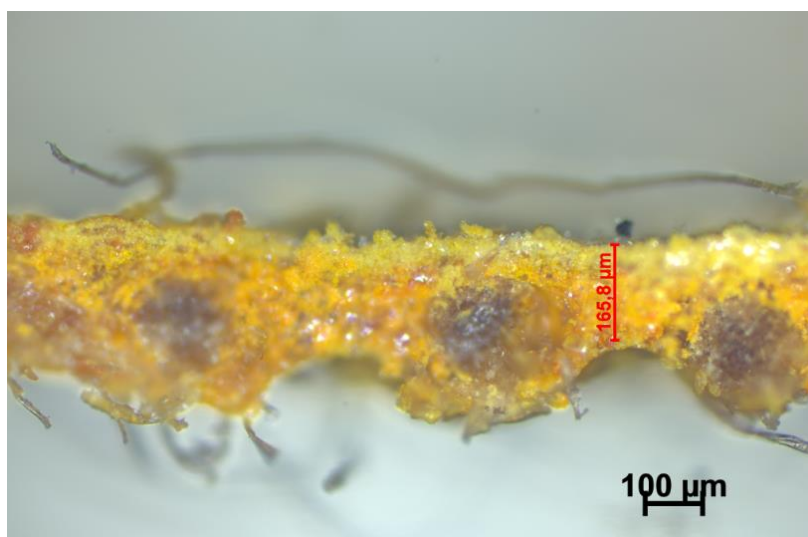


Figura 5.5. Sete camadas do pigmento realgar – Espessura aproximada de 165,8 μm.

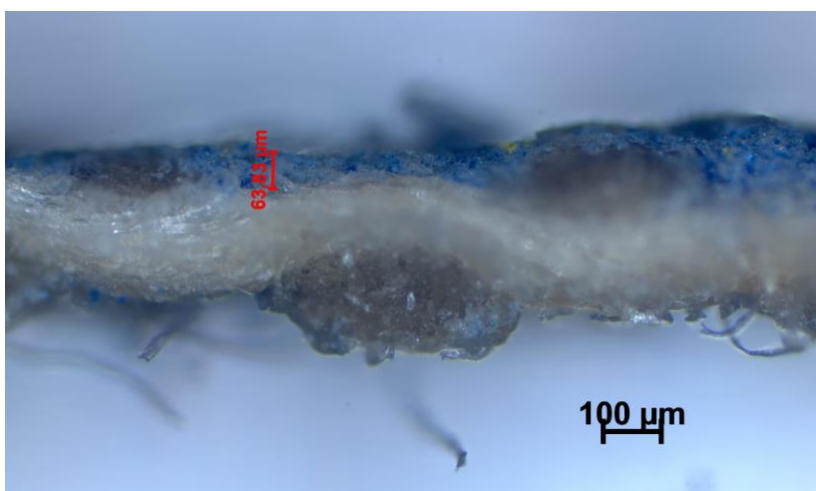


Figura 5.6. Uma camada do pigmento smalt - Espessura aproximada de 63,83 μm.

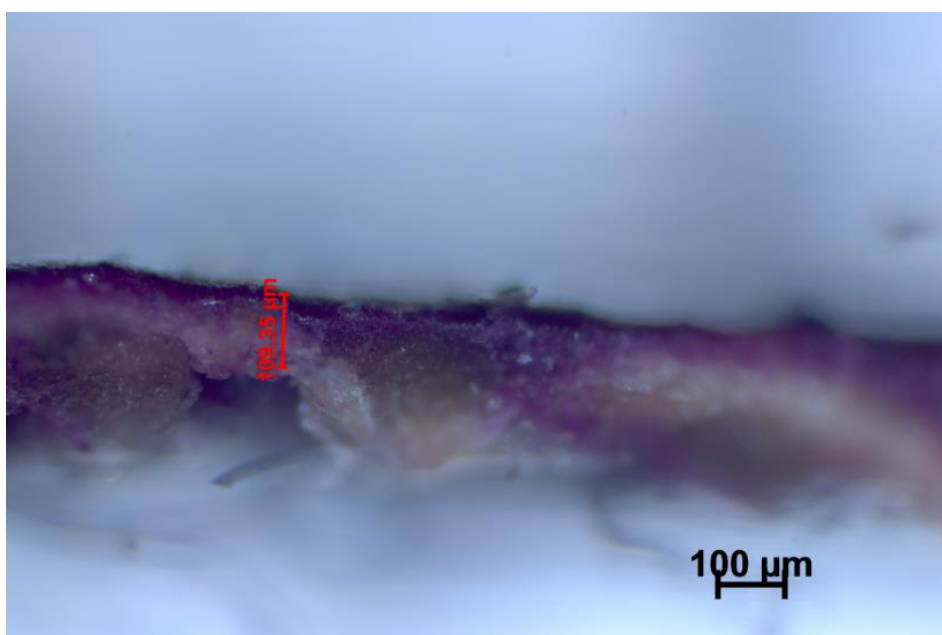


Figura 5.7. Duas camadas do pigmento *violet* –
Espessura aproximada de 109,35 μm .

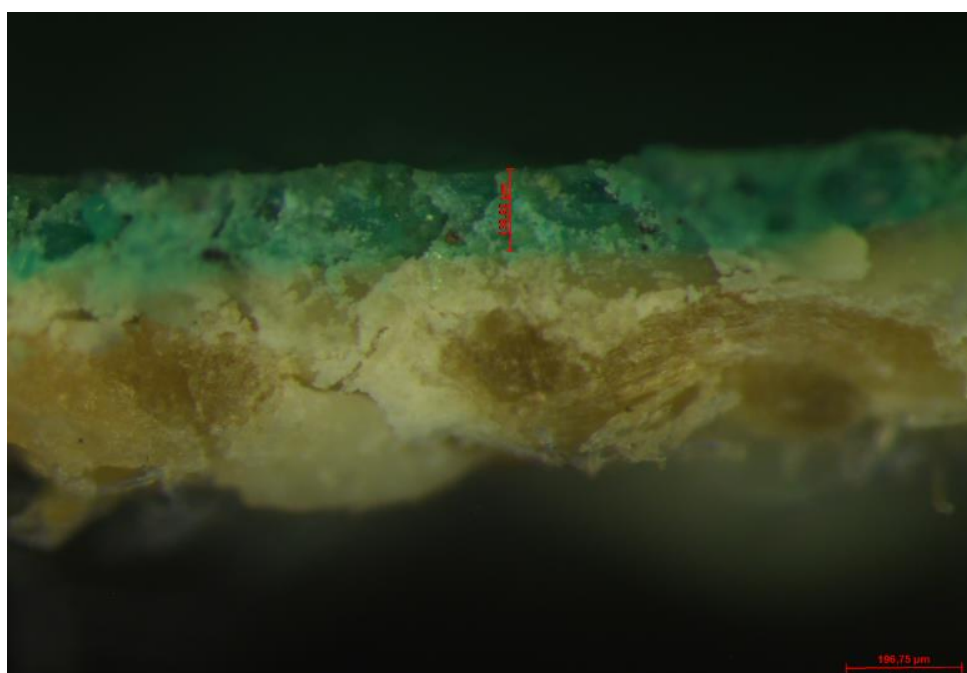


Figura 5.8. Quatro camadas do pigmento *malaquita* –
Espessura aproximada de 139,92 μm .

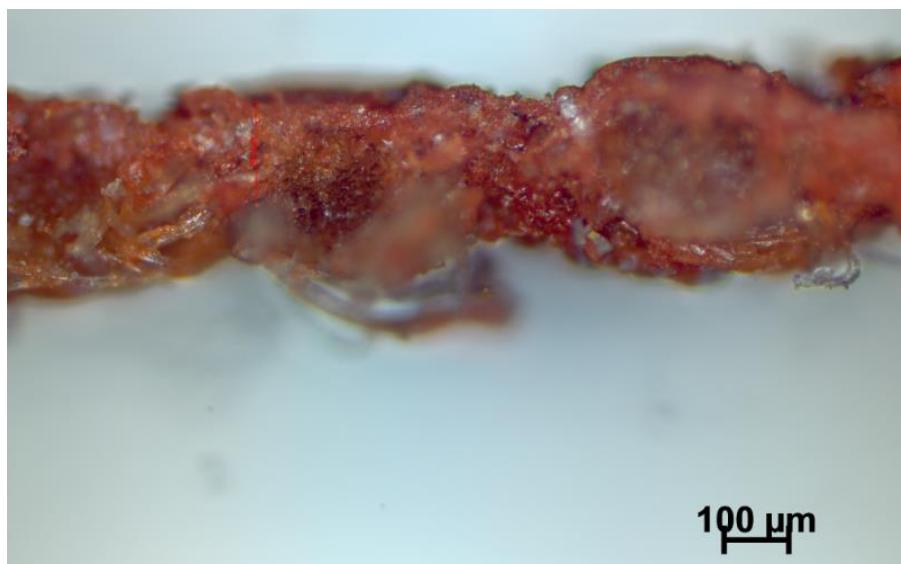


Figura 5.9. Seis camadas do pigmento vermelho ocre –
Espessura aproximada de 156,19 μm.

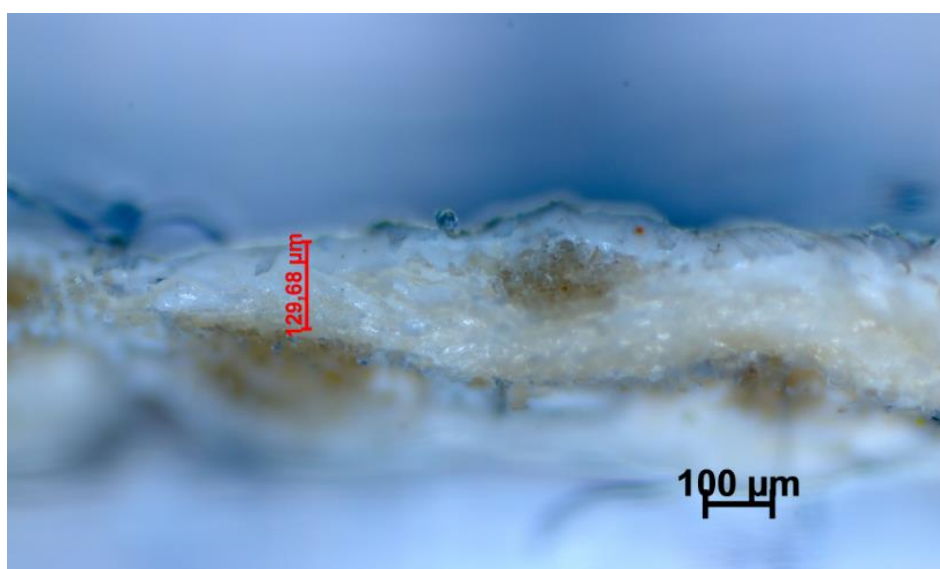


Figura 5.10. Três camadas do pigmento branco de zinco –
Espessura aproximada de 129,68 μm.

5.1. Análise dos resultados para as amostras do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3)

Foram feitas algumas medidas utilizando o sistema portátil de fluorescência do LIN, analisando de dois a três pontos distintos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3), o qual possui seu elemento-chave, o Ferro (Fe), os resultados obtidos foram inseridos na tabela 5.1. Os espectros gerados em todos os casos

foram analisados pelo software ADMCA, da AMPTEK, os picos foram selecionados no próprio software e os dados obtidos foram inseridos nas tabelas abaixo.

Em algumas tabelas abaixo, alguns valores de $K\alpha$ e $K\beta$, para a mesma amostra ficaram um pouco discrepantes, isso aconteceu pois as camadas de pigmentos não são uniformes, assim, a importância de fazer a média, entre dois ou três pontos, para chegar no melhor valor possível e também tem a questão da distância entre o equipamento e a amostra analisada, pois, ao retirar o equipamento e posicioná-lo em outro ponto a distância pode ter variado, foi também uma das motivações para desenvolver a mesa de posicionamento automático.

Tabela 5.1. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, do pigmento vermelho ocre.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	36755	5375	6,84	$6,85 \pm 0,304$ CV = 4,43	42697 ± 5146 CV = 12,05
	2	45628	6956	6,56		
	3	45707	6378	7,17		
2	1	79588	11416	6,97	$6,88 \pm 0,202$ CV = 2,94	75604 ± 18004 CV = 23,81
	2	55942	7965	7,02		
	3	91282	13727	6,65		
3	1	68454	8028	8,53	$7,06 \pm 1,278$ CV = 18,10	78476 ± 8679 CV = 11,06
	2	83448	13515	6,17		
	3	83525	12881	6,48		
4	1	82751	12558	6,59	$6,51 \pm 0,069$ CV = 1,07	78456 ± 11404 CV = 14,54
	2	87088	13483	6,46		
	3	65528	10108	6,48		
5	1	81534	12065	6,76	$6,66 \pm 0,501$ CV = 7,52	56638 ± 23888 CV = 42,18
	2	54476	8902	6,12		
	3	33904	4770	7,11		
6	1	109697	17175	6,39	$6,69 \pm 0,494$ CV = 7,39	83416 ± 39811 CV = 47,73
	2	102939	16031	6,42		
	3	37613	5181	7,26		
7	1	120713	18791	6,42	$6,31 \pm 0,160$ CV = 2,53	124778 ± 11755 CV = 9,42
	2	115595	18132	6,38		
	3	138026	22531	6,13		
8	1	116420	18849	6,18	$6,27 \pm 0,125$ CV = 1,99	113727 ± 24079 CV = 21,17
	2	88415	14190	6,23		
	3	136346	21255	6,41		

Para amostras infinitamente finas, foi consultado o valor teórico, o número atômico Z e sua previsão teórica para a razão $K\alpha/K\beta$ e $L\alpha/L\beta$ (Figura 5.11 e Figura 5.12). Em alguns gráficos, para melhor ajustar a curva de calibração, o valor teórico de $K\alpha/K\beta$ apresentados nos gráficos abaixo, foram utilizados como referência no ponto zero dos gráficos da curva de calibração, considerando as contagens muito baixas.

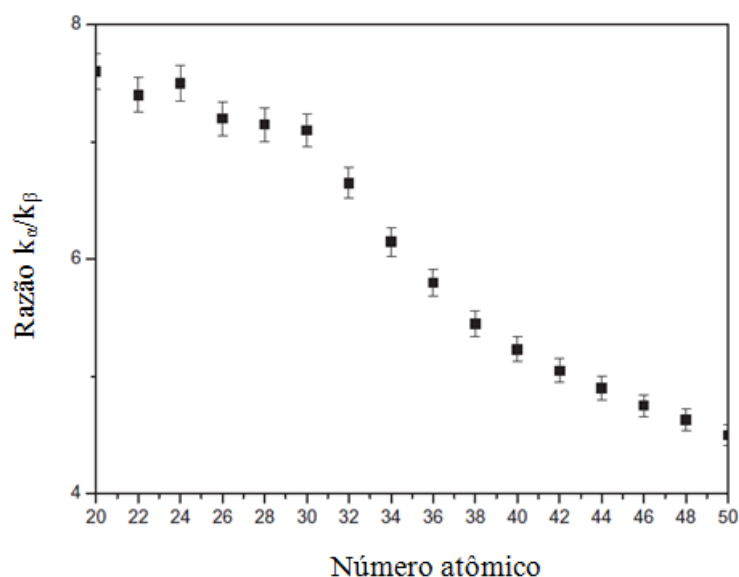


Figura 5.11. Relação média $K\alpha/K\beta$ versus o número atômico Z , para amostras infinitamente finas. (CESAREO,et al.; 2013)

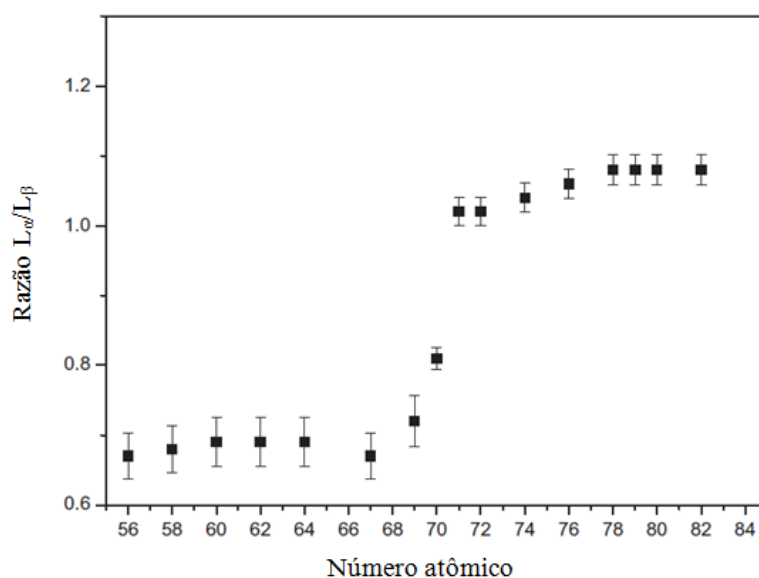


Figura 5.12. Relação média $L\alpha/L\beta$ versus o número atômico Z , para amostras infinitamente finas. (CESAREO,et al.; 2013)

Após análises dos dados da tabela 5.1, e da figura 5.11 foi construída a curva de calibração do elemento ferro (Figura 5.5). A função de interpolação utilizada foi a polinomial de ordem 2, em todos os casos, foi a curva que melhor se ajustou.

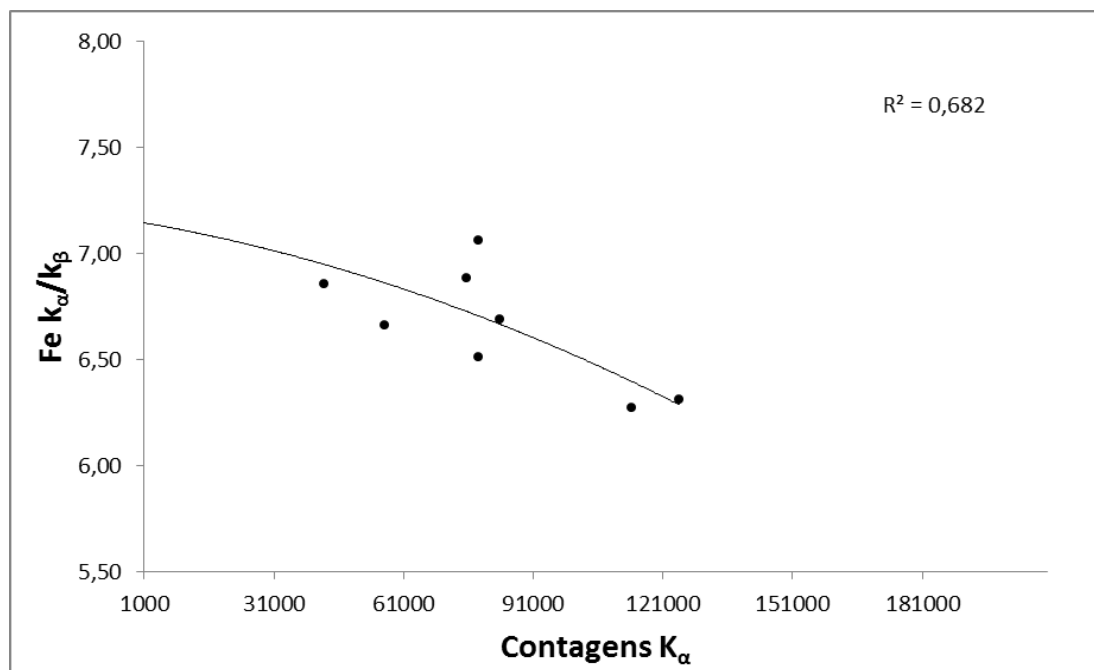


Figura 5.13. Curva de calibração do elemento ferro para o pigmento vermelho ocre.

Foram feitas diferentes amostras com duas camadas de pigmentos distintos. Nas primeiras amostras foram utilizados os pigmentos: vermelho ocre (Fe_2O_3) e realgar (As_4S_4), com diferentes combinações, descritas na tabela 5.2.

Tabela 5.2. Médias K_α/K_β e K_α das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento vermelho ocre.

Nº da amostra	Descrição	K_α	K_β	K_α/K_β	Média K_α/K_β	Média K_α
1	Vermelho Ocre (Fe) sobre o Realgar (As)	9388	1096	8,57	$7,31 \pm 1,104$ CV = 15,10	11901 ± 5426 CV = 45,60
		8186	1189	6,88		
		18128	2795	6,49		
2	Realgar (As) sobre Vermelho Ocre (Fe)	186848	27808	6,72	$6,74 \pm 0,085$ CV = 1,26	170960 ± 88281 CV = 51,64
		75813	11105	6,83		
		250218	37574	6,66		
3	Mistura Vermelho Ocre (Fe) e Realgar (As)	9523	1149	8,29	$6,82 \pm 1,532$ CV = 22,47	9070 ± 2500 CV = 27,57
		6374	919	6,94		
		11313	2163	5,23		

Após análise dos resultados da tabela 5.2, os dados foram inseridos no gráfico da curva de calibração do ferro (Figura 5.14), para saber se os pontos encontravam-se mais próximos ou mais distantes da curva de calibração do elemento Ferro (Fe), para determinar se o pigmento está em uma camada mais profunda ou mais superficial da amostra. Os pontos numéricos dos gráficos a seguir, representam o número da amostra, indicados nas tabelas.

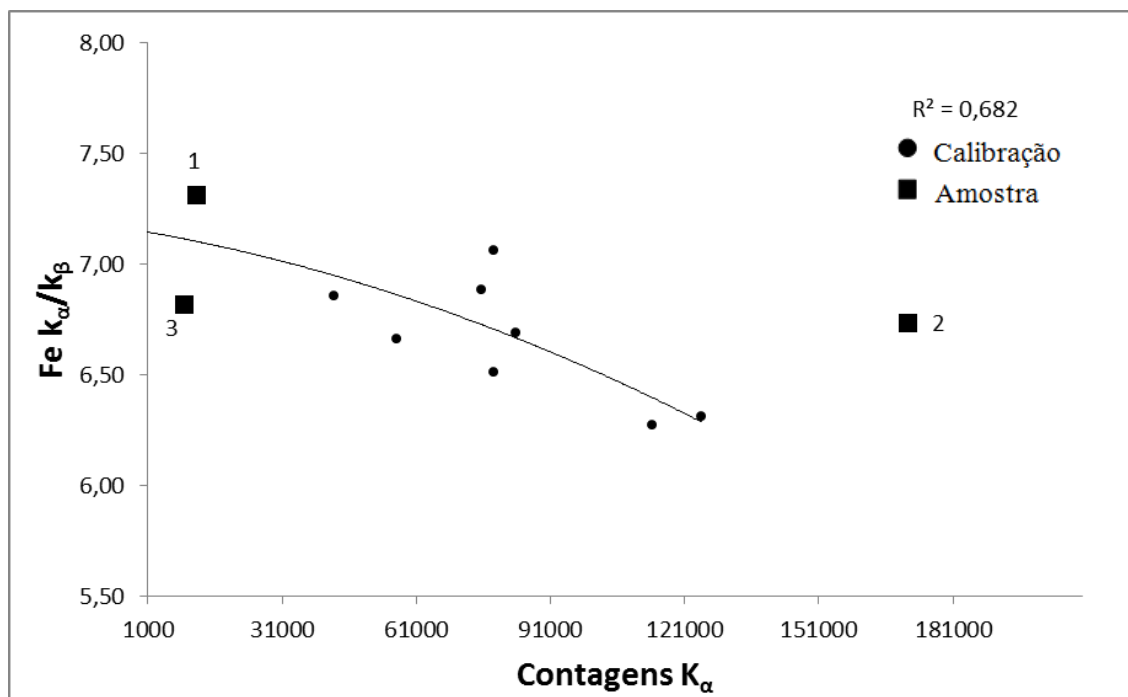


Figura 5.14. Gráfico com as médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras contendo o pigmento vermelho ocre.

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.14, verifica-se que a amostra contendo o pigmento vermelho ocre sobre o realgar, amostra número 1, representado pelo ponto (1), está bem próximo a curva de calibração, indicando que o pigmento vermelho ocre encontra-se na camada superior. Analisando a amostra contendo o pigmento Realgar sobre o vermelho ocre, representado pelo ponto (2), conclui-se que o pigmento vermelho ocre está na camada inferior, pois o ponto está mais distante da curva de calibração. Quanto ao terceiro caso, da mistura do pigmento vermelho ocre e do Realgar, representado pelo ponto (3) o ponto está próximo a curva de calibração, assim como a amostra número (1), de acordo com a teoria.

5.2. Análise dos resultados para as amostras do pigmento realgar (As₄S₄)

Foram feitas mais algumas medidas de três pontos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento realgar (As₄S₄), o qual possui como elemento-chave o arsênio (As). Os resultados obtidos das análises dos espectros, foram inseridos na tabela 5.3.

Tabela 5.3. Médias K α /K β e K α para oito camadas do elemento arsênio, no pigmento realgar.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	K α	K β	K α /K β	Média K α /K β	Média K α
1	1	153474	20288	7,56	7,37 \pm 0,492 CV = 6,67	159610 \pm 86736 CV = 54,34
	2	76105	9836	7,74		
	3	249252	36589	6,81		
2	1	265627	38305	6,93	7,21 \pm 0,568 CV = 7,88	196911 \pm 105668 CV = 53,66
	2	75236	9568	7,86		
	3	249870	36571	6,83		
3	1	172006	24303	7,08	6,89 \pm 0,167 CV = 2,42	251854 \pm 73411 CV = 29,15
	2	267132	39510	6,76		
	3	316423	46339	6,83		
4	1	312345	46420	6,73	6,77 \pm 0,065 CV = 0,95	309296 \pm 46744 CV = 15,11
	2	261103	38173	6,84		
	3	354441	52685	6,73		
5	1	320636	46069	6,96	7,11 \pm 0,166 CV = 2,33	326658 \pm 43568 CV = 13,34
	2	286415	39300	7,29		
	3	372924	52638	7,08		
6	1	316362	46207	6,85	7,04 \pm 0,176 CV = 2,49	311730 \pm 58503 CV = 18,77
	2	251048	34909	7,19		
	3	367779	51975	7,08		
7	1	181189	24699	7,34	7,18 \pm 0,379 CV = 5,28	223673 \pm 106718 CV = 47,71
	2	144740	19434	7,45		
	3	345090	51179	6,74		
8	1	275811	41752	6,61	6,60 \pm 0,131 CV = 1,98	291427 \pm 73300 CV = 25,15
	2	227193	35140	6,47		
	3	371276	55198	6,73		

Após as análises dos resultados descritos na tabela acima, os pontos foram plotados no gráfico e foi obtida a curva de calibração do elemento Arsênio (Figura 5.15).

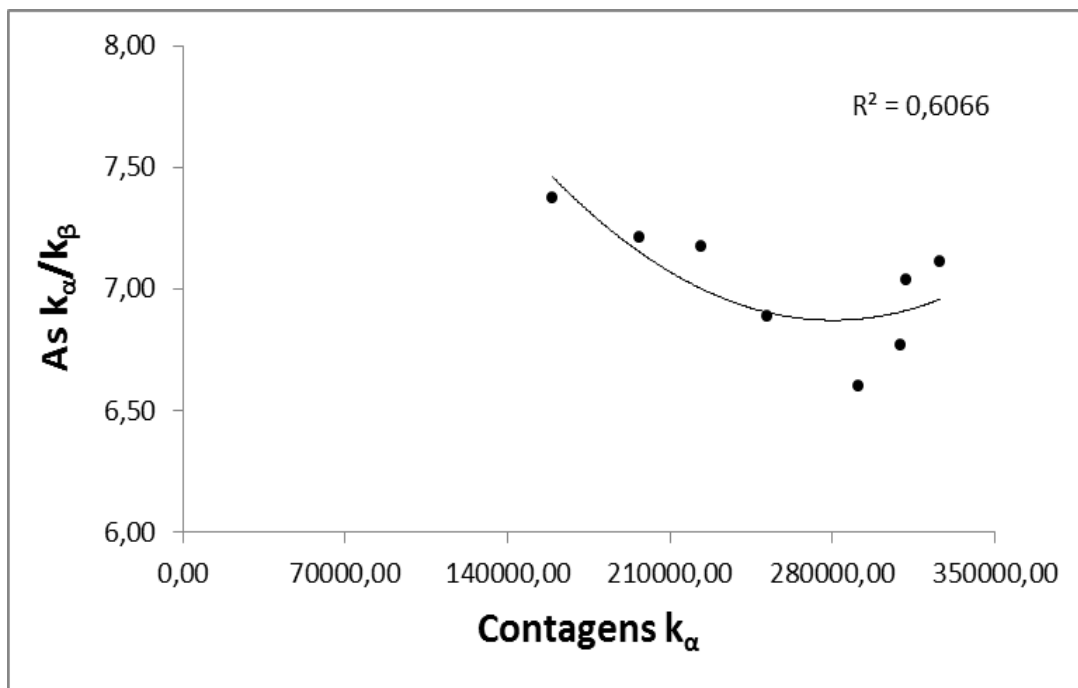


Figura 5.15. Curva de calibração do elemento arsênio para o pigmento realgar.

Foram analisadas duas amostras, com duas camadas de pigmentos distintos contendo os pigmentos vermelho ocre (Fe_2O_3) e Realgar (As_4S_4), estas amostras estão descritas na tabela 5.4.

Tabela 5.4. Médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento realgar.

Nº da amostra	Descrição	K_{α}	K_{β}	K_{α}/K_{β}	Média K_{α}/K_{β}	Média K_{α}
1	Vermelho Ocre (Fe) sobre o Realgar (As)	38261	4603	8,31	$7,60 \pm 0,639$ CV = 8,40	41113 ± 2490 CV = 6,06
		42230	5972	7,07		
		42849	5769	7,43		
2	Realgar (As) sobre Vermelho Ocre (Fe)	186417	26776	6,96	$7,00 \pm 0,431$ CV = 6,16	171456 ± 89061 CV = 51,94
		75862	10194	7,44		
		252088	38302	6,58		

Após análise dos resultados da tabela 5.4, os dados foram inseridos no gráfico (Figura 5.16). Analisando o gráfico, para amostra contendo o pigmento vermelho ocre sobre o realgar, representado pelo ponto (1), conclui-se que o pigmento vermelho ocre está

na camada inferior, pois o ponto número 1 está mais distante da curva de calibração. Analisando o pigmento realgar sobre o vermelho ocre, representado pelo ponto (2), este ponto encontra-se bem próximo à curva de calibração, indicando que o pigmento realgar está na camada superior.

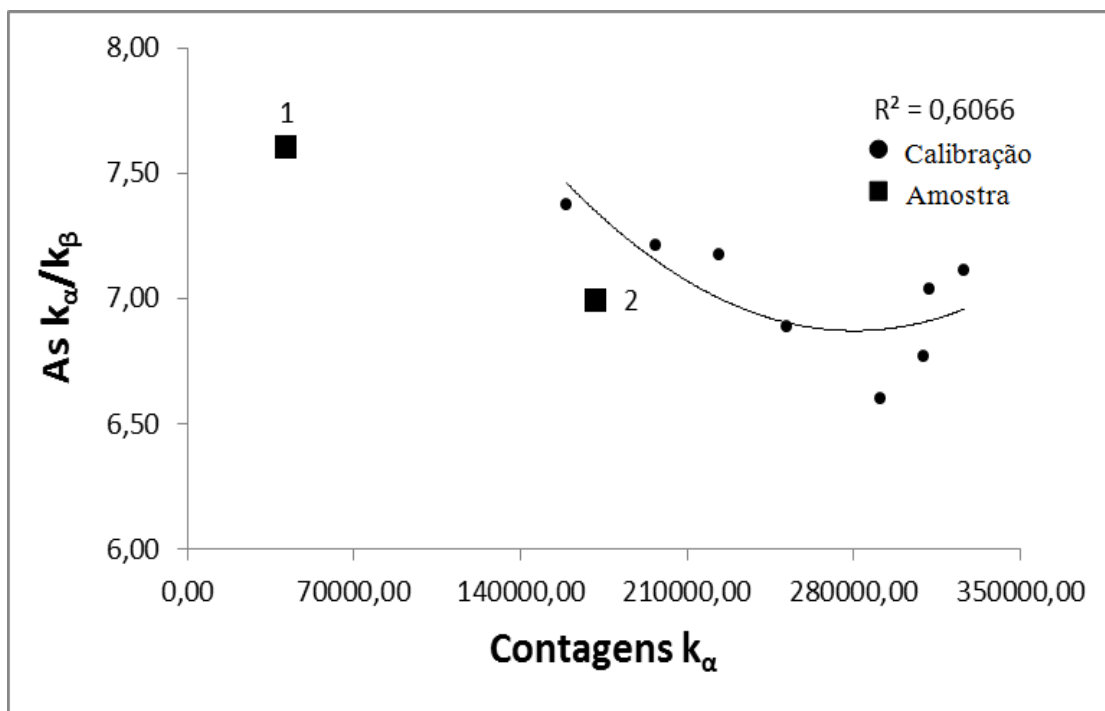


Figura 5.16. Gráfico com as médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras contendo o pigmento realgar.

5.3. Análise dos resultados para as amostras do pigmento azul da prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14-16H_2O$)

Para o pigmento azul da prússia ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14-16H_2O$) foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, este possui como elemento chave o Ferro (Fe). Analisando os espectros obtidos, foi construída a tabela 5.5.

Tabela 5.5. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, do pigmento azul da prússia.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	173809	23562	7,38	$7,24 \pm 0,195$ CV = 2,70	111431 ± 88217 CV = 79,17
	2	49052	6908	7,10		
2	1	298250	44987	6,63	$6,80 \pm 0,234$ CV = 3,45	222222 ± 107520 CV = 48,38
	2	146194	21001	6,96		
3	1	432233	69097	6,26	$6,31 \pm 0,075$ CV = 1,19	451130 ± 26724 CV = 5,92
	2	470027	73885	6,36		
4	1	462672	71723	6,45	$6,60 \pm 0,207$ CV = 3,14	466086 ± 4827 CV = 1,04
	2	469499	69621	6,74		
5	1	402683	62988	6,39	$6,51 \pm 0,169$ CV = 2,59	440266 ± 53150 CV = 12,07
	2	477848	72055	6,63		
6	1	470676	71569	6,58	$6,56 \pm 0,027$ CV = 0,42	467228 ± 4877 CV = 1,04
	2	463779	70937	6,54		
7	1	965769	146848	6,58	$6,64 \pm 0,083$ CV = 1,25	964777 ± 1404 CV = 0,15
	2	963784	143973	6,69		
8	1	1003599	154746	6,49	$6,53 \pm 0,062$ CV = 0,95	983326 ± 28671 CV = 2,92
	2	963052	146507	6,57		

Após as análises dos resultados da tabela acima, foi criada a curva de calibração do elemento Ferro (Fe) para o pigmento azul da prússia (Figura 5.17).

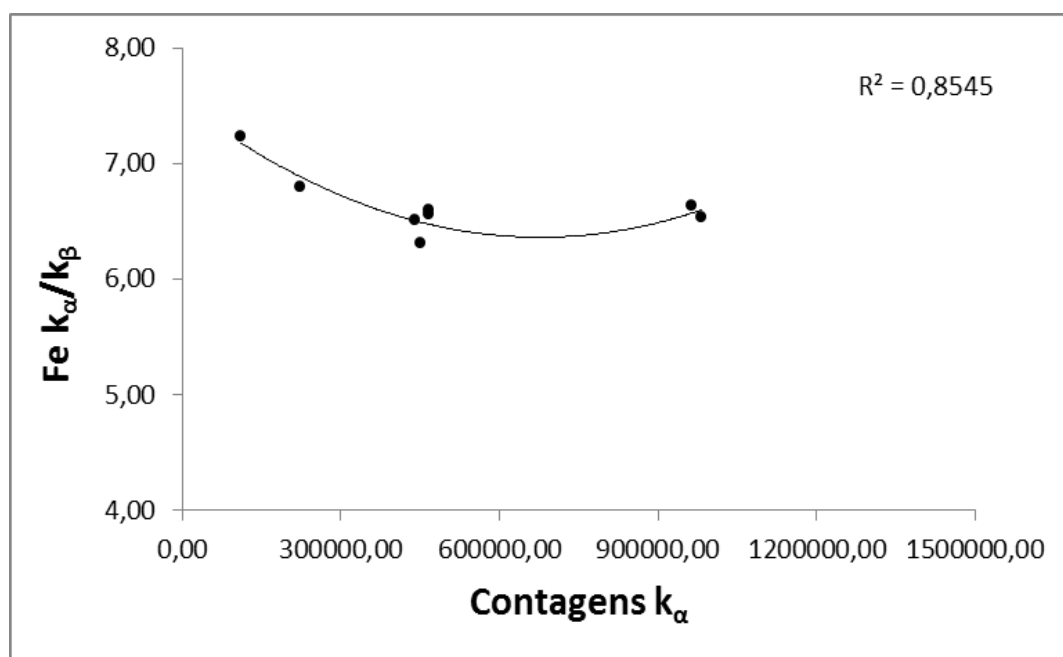


Figura 5.17. Curva de calibração do ferro para o pigmento azul da prússia.

Foram analisadas amostras com duas camadas de pigmentos, com diferentes combinações, sendo uma das camadas o pigmento azul da prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14-16\text{H}_2\text{O}$). Foram analisados dois pontos diferentes de cada amostra. A descrição das amostras encontra-se na tabela 5.6.

Tabela 5.6. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento azul da prússia.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Azul da Prússia (Fe) sobre o Branco de Zinco (Zn)	338407	49085	6,89	$7,36 \pm 0,661$ CV = 8,98	344058 ± 7992 CV = 2,32
		349709	44664	7,83		
2	Azul da Prússia (Fe) sobre a Malaquita (Cu)	701777	100740	6,97	$7,01 \pm 0,065$ CV = 0,93	707890 ± 8645 CV = 1,22
		714003	101154	7,06		
3	Branco de Titânio (Ti) sobre o Azul da Prússia (Fe)	14457	2944	4,91	$5,49 \pm 0,822$ CV = 14,96	17470 ± 4261 CV = 24,39
		20483	3373	6,07		
4	Branco de Zinco (Zn) sobre o Azul da Prússia (Fe)	35211	6840	5,15	$4,75 \pm 0,565$ CV = 11,90	34207 ± 1421 CV = 4,15
		33202	7635	4,35		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.18, observa-se que os pontos das amostras números (1) e (2), que correspondem aos pigmentos azul da prússia sobre o branco de zinco e o azul da prússia sobre a malaquita, respectivamente, encontram-se bem próximos a curva de calibração do elemento ferro, indicando que o pigmento azul da prússia encontra-se na camada superior, nestes dois casos. Em relação às amostras números (3) e (4), representadas pelas amostras branco de titânio sobre o azul da prússia e o branco de zinco sobre o azul da prússia, respectivamente, observa-se no gráfico que estes pontos estão mais distantes da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento azul da prússia está na camada inferior, ou seja é a base, nestas duas amostras.

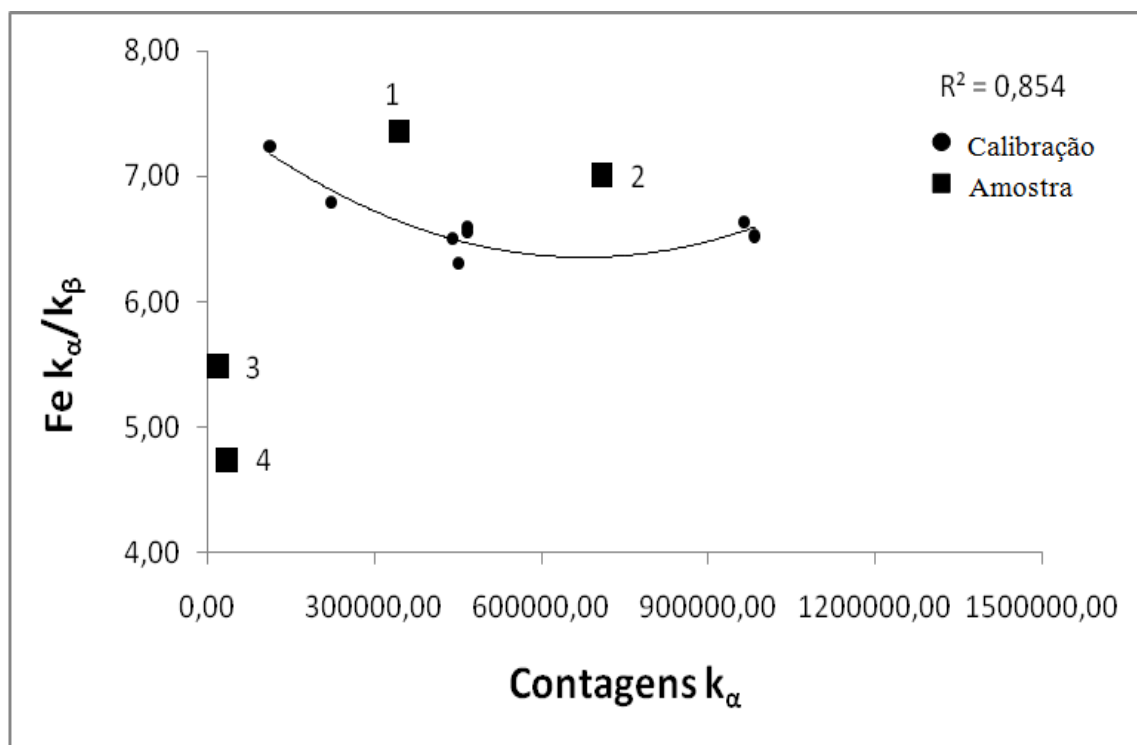


Figura 5.18. Gráfico com as médias K_α/K_β e K_α das amostras contendo o pigmento azul da prússia

5.4. Análise dos resultados para as amostras do pigmento malaquita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante para as amostras contendo o pigmento malaquita ($CuCO_3.Cu(OH)_2$), o qual possui como elemento chave o cobre (Cu). Após análise dos espectros de XRF obtidos, os resultados obtidos nas análises de contagens foram inseridos na tabela 5.7.

Tabela 5.7. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre, do pigmento malaquita.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	955094	139577	6,84	$6,90 \pm 0,085$ CV = 1,23	840327 ± 162305 CV = 19,31
	2	725560	104206	6,96		
2	1	928466	123407	7,52	$7,49 \pm 0,047$ CV = 0,62	1059037 ± 184655 CV = 17,44
	2	1189608	159519	7,46		
3	1	1163892	146091	7,97	$7,77 \pm 0,275$ CV = 3,54	1178620 ± 20828 CV = 1,77
	2	1193347	157474	7,58		
4	1	1111069	142729	7,78	$7,81 \pm 0,035$ CV = 0,45	1109687 ± 1955 CV = 0,18
	2	1108304	141479	7,83		
5	1	1177124	152114	7,74	$7,68 \pm 0,078$ CV = 1,01	1205157 ± 39645 CV = 3,29
	2	1233190	161661	7,63		
6	1	1264130	184317	6,86	$6,85 \pm 0,010$ CV = 0,14	940281 ± 457992 CV = 48,71
	2	616431	90059	6,84		
7	1	1271479	186104	6,83	$6,89 \pm 0,076$ CV = 1,11	1061735 ± 296624 CV = 27,94
	2	851990	122769	6,94		
8	1	1305045	171552	7,61	$7,52 \pm 0,119$ CV = 1,59	1300461 ± 6483 CV = 0,50
	2	1295876	174211	7,44		

Após as análises dos resultados da tabela 5.7, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento Cobre (Figura 5.19).

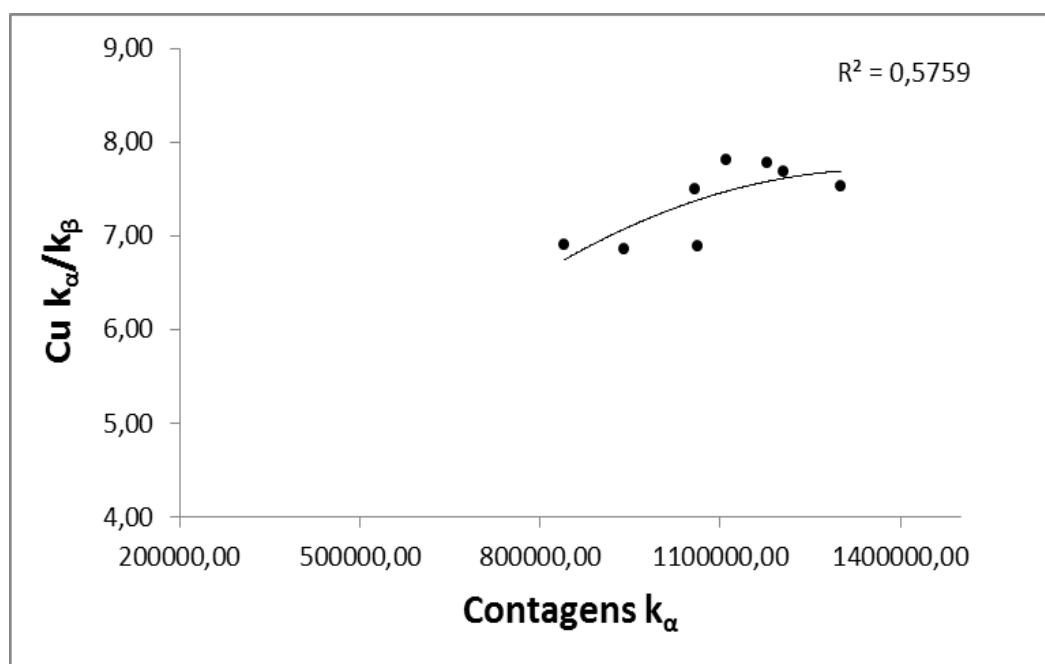


Figura 5.19. Curva de calibração do cobre para o pigmento malaquita.

Foram analisadas as amostras com camadas de pigmentos diferentes. A descrição das amostras encontra-se a tabela 5.8.

Tabela 5.8. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento malaquita.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Azul da Prússia (Fe) sobre a Malaquita (Cu)	262750	40281	6,52	$6,54 \pm 0,020$ CV = 0,30	263973 ± 1729 CV = 0,65
		265195	40481	6,55		
2	Branco de Titânio (Ti) sobre a Malaquita (Cu)	229488	36625	6,27	$6,81 \pm 0,768$ CV = 11,28	247196 ± 25043 CV = 10,13
		264904	36031	7,35		

Nos pontos inseridos no gráfico da figura 5.20, observa-se que os pontos das amostras números (1) e (2), representados pelos pigmentos azul da prússia sobre a malaquita e branco de titânio sobre a malaquita, respectivamente, estão longe da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento malaquita encontra-se na camada inferior, ou seja é a base, nestas duas amostras.

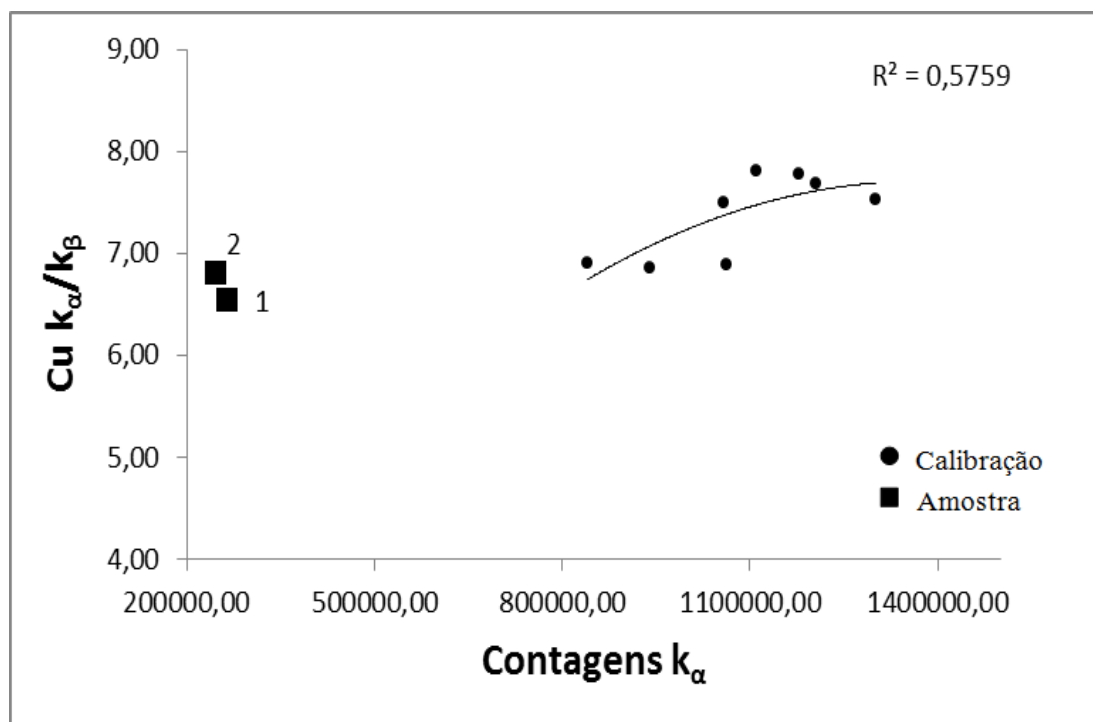


Figura 5.20. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento malaquita.

5.5. Análise dos resultados para as amostras do pigmento viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, dos oito preparados, contendo camadas do pigmento viridian ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), o qual possui como elemento chave o cromo (Cr). As análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.9.

Tabela 5.9. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cromo, do pigmento viridian.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	56215	11762	4,78	$4,79 \pm 0,018$ CV = 0,38	55290 ± 1308 CV = 2,37
	2	54365	11314	4,81		
2	1	71361	15127	4,72	$4,84 \pm 0,174$ CV = 3,60	72460 ± 1554 CV = 2,14
	2	73559	14818	4,96		
3	1	93468	19821	4,72	$4,78 \pm 0,092$ CV = 1,93	90929 ± 3591 CV = 3,95
	2	88389	18240	4,85		
4	1	79968	17034	4,69	$4,79 \pm 0,138$ CV = 2,89	81348 ± 1951 CV = 2,40
	2	82727	16917	4,89		
5	1	97474	20246	4,81	$4,81 \pm 0,013$ CV = 0,27	98353 ± 1243 CV = 1,26
	2	99232	20691	4,80		
6	1	103687	21649	4,79	$4,82 \pm 0,039$ CV = 0,82	104448 ± 1076 CV = 1,03
	2	105208	21714	4,85		
7	1	116739	24449	4,77	$4,71 \pm 0,088$ CV = 1,88	117549 ± 1145 CV = 0,97
	2	118358	25455	4,65		
8	1	116801	24925	4,69	$4,67 \pm 0,016$ CV = 0,34	116537 ± 373 CV = 0,32
	2	116273	24931	4,66		

Após as análises dos resultados da tabela 5.9, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento cromo (Figura 5.19).

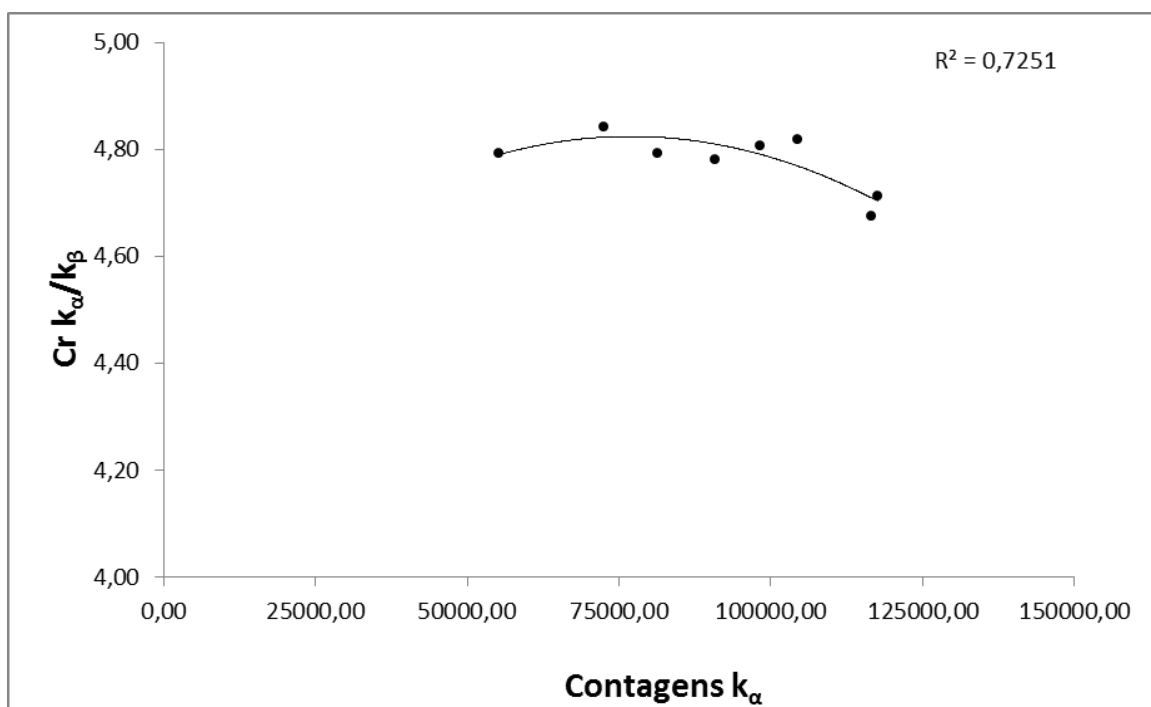


Figura 5.21. Curva de calibração do cromo para o pigmento viridian.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento viridian, realizaram-se medidas de dois pontos em cada amostra. A descrição das amostras encontra-se na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento viridian.

Nº da amostra	Descrição	K_{α}	K_{β}	K_{α}/K_{β}	Média K_{α}/K_{β}	Média K_{α}
1	Viridian (Cr) sobre o Branco de Zinco (Zn)	32312	6334	5,10	$5,03 \pm 0,098$ CV = 1,94	32569 ± 363 CV = 1,12
		32826	6614	4,96		
2	Branco de Zinco (Zn) sobre o Viridian (Cr)	405326	66815	6,07	$6,15 \pm 0,125$ CV = 2,03	404566 ± 1076 CV = 0,27
		403805	64681	6,24		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.22, observa-se que o ponto número (1), representado pelo amostra viridian sobre o branco de zinco, encontra-se bem próximo a curva de calibração do elemento cromo, indicando que o pigmento viridian encontra-se na camada superior. Em relação a amostra número (2) representada pelo pigmento branco de zinco sobre o viridian, observa-se que o ponto está longe da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento viridian está na camada inferior, ou seja é a base, nesta amostra.

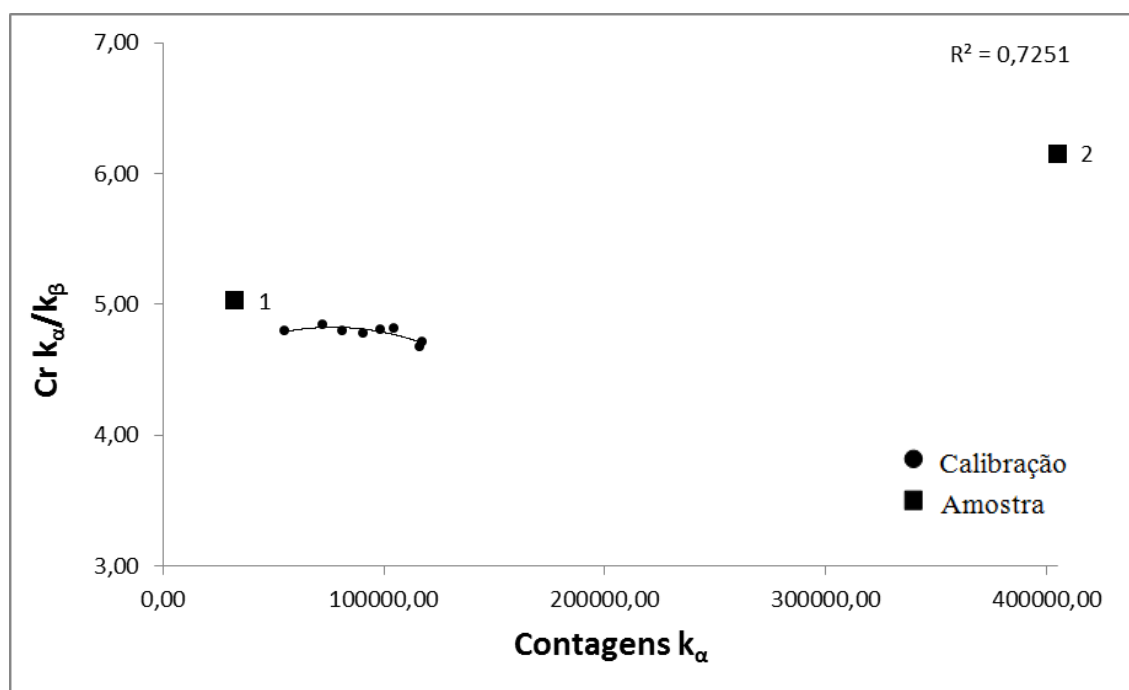


Figura 5.22. Gráfico com as médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras contendo o pigmento viridian.

5.6. Análise dos resultados para as amostras do pigmento branco de titânio (TiO_2)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento branco de titânio (TiO_2), o qual possui como elemento chave o titânio (Ti). A análise dos espectros de XRF obtidos encontra-se na tabela 5.11.

Tabela 5.11. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento titânio, para o pigmento branco de titânio.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	16573	4372	3,79	$3,69 \pm 0,149$ CV = 4,05	16880 ± 434 CV = 2,57
	2	17187	4801	3,58		
2	1	20738	5494	3,77	$3,78 \pm 0,005$ CV = 0,12	20425 ± 443 CV = 2,17
	2	20112	5319	3,78		
3	1	23134	6274	3,69	$3,72 \pm 0,039$ CV = 1,06	23419 ± 403 CV = 1,72
	2	23704	6333	3,74		
4	1	30104	7915	3,80	$3,80 \pm 0,000$ CV = 0,01	29693 ± 581 CV = 1,96
	2	29282	7698	3,80		
5	1	29841	7727	3,86	$3,78 \pm 0,109$ CV = 2,89	29664 ± 250 CV = 0,84
	2	29487	7954	3,71		
6	1	30517	7908	3,86	$3,74 \pm 0,165$ CV = 4,40	30260 ± 364 CV = 1,20
	2	30002	8274	3,63		
7	1	34594	8464	4,09	$3,99 \pm 0,137$ CV = 3,43	33691 ± 1277 CV = 3,79
	2	32788	8421	3,89		
8	1	31594	8479	3,73	$3,74 \pm 0,022$ CV = 0,59	31898 ± 429 CV = 1,35
	2	32201	8570	3,76		

Após as análises dos resultados da tabela 5.11, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento titânio (Figura 5.23).

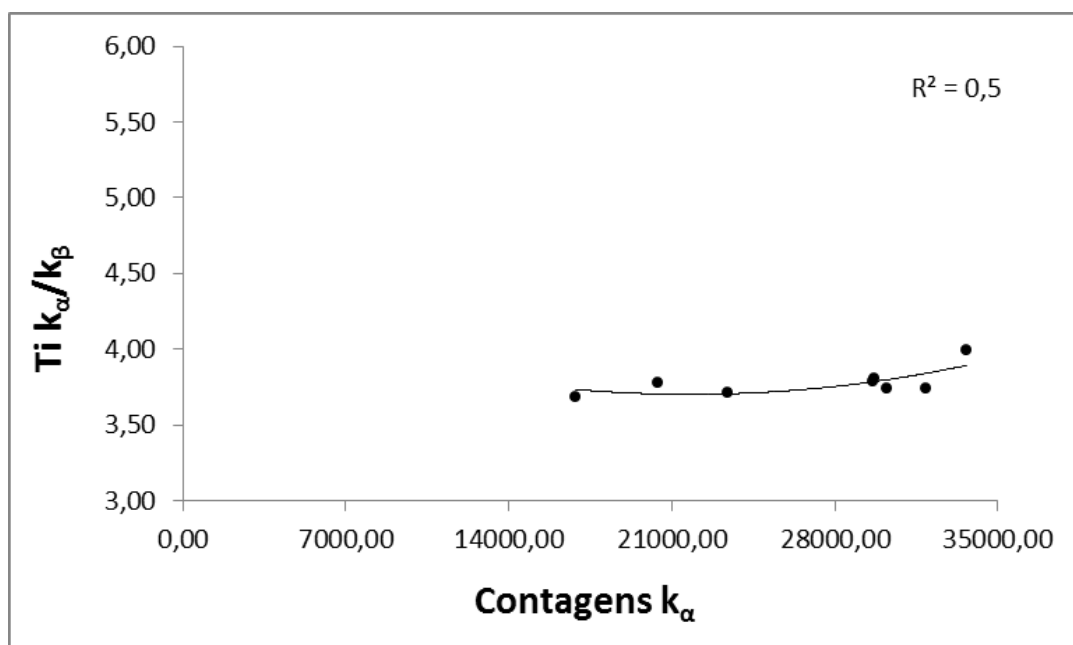


Figura 5.23. Curva de calibração do titânio para o pigmento branco de titânio.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento branco de titânio. A descrição das amostras encontra-se na tabela 5.12, assim como análise dos espectros de XRF obtidos.

Tabela 5.12. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento branco de titânio.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Branco de Zinco (Zn) sobre o Branco de Titânio (Ti)	2775	495	5,61	$5,56 \pm 0,063$ CV = 1,13	2582 ± 273 CV = 10,57
		2389	433	5,52		
2	Branco de Titânio(Ti) sobre o Viridian (Cr)	21119	5238	4,03	$4,09 \pm 0,078$ CV = 1,91	19670 ± 2049 CV = 10,42
		18221	4399	4,14		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.24, observa-se que o ponto número (2), representado pela amostra branco de titânio sobre o viridian, encontra-se bem próximo a curva de calibração do elemento titânio, indicando que o pigmento branco de titânio encontra-se na camada superior. Em relação a amostra número (1), representado pela amostra branco de zinco sobre o branco de titânio, observa-se que o ponto está mais distante da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento branco de titânio está na camada inferior, ou seja é a base, nesta amostra.

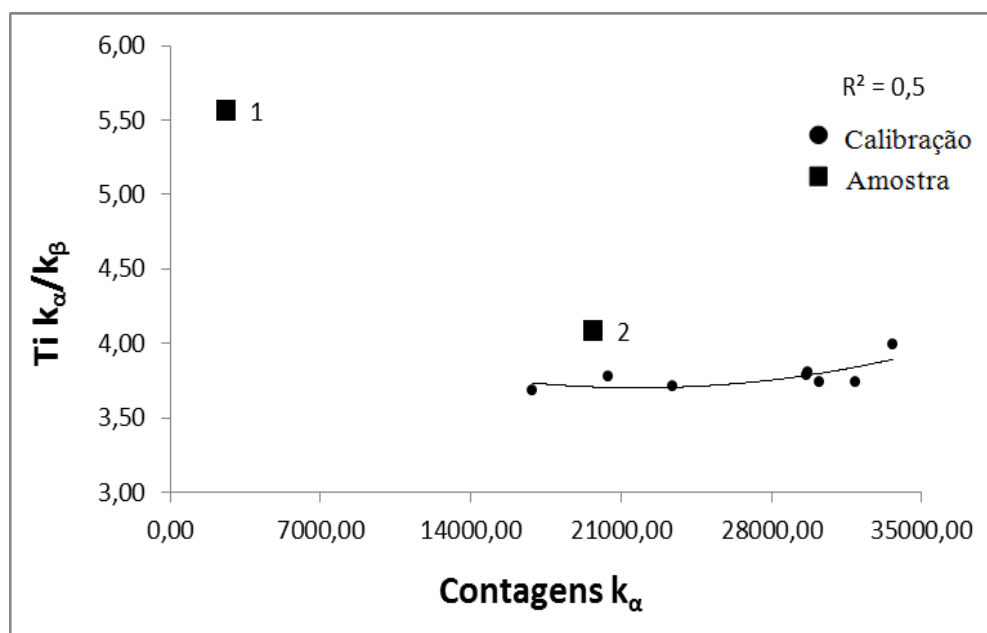


Figura 5.24. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento branco de titânio.

5.7. Análise dos resultados para as amostras do pigmento branco de zinco (ZnO)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento branco de zinco (ZnO), o qual possui como elemento chave o zinco (Zn), os resultados das análises dos espectros de XRF, encontram-se na tabela 5.13.

Tabela 5.13. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento zinco, do pigmento branco de zinco.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	406453	66145	6,14	$6,14 \pm 0,007$ CV = 0,11	428781 ± 31576 CV = 7,36
	2	451108	73529	6,14		
2	1	522179	84321	6,19	$6,20 \pm 0,012$ CV = 0,19	525413 ± 4573 CV = 0,87
	2	528646	85134	6,21		
3	1	544855	88610	6,15	$6,16 \pm 0,013$ CV = 0,21	551291 ± 9102 CV = 1,65
	2	557727	90433	6,17		
4	1	563253	90736	6,21	$6,24 \pm 0,042$ CV = 0,67	567853 ± 6505 CV = 1,15
	2	572452	91353	6,27		
5	1	592663	94473	6,27	$6,27 \pm 0,004$ CV = 0,07	591440 ± 1730 CV = 0,29
	2	590217	94173	6,27		
6	1	599214	95931	6,25	$6,23 \pm 0,018$ CV = 0,29	594748 ± 6317 CV = 1,06
	2	590281	94894	6,22		
7	1	611723	98274	6,22	$6,17 \pm 0,081$ CV = 1,32	609099 ± 3711 CV = 0,61
	2	606475	99261	6,11		
8	1	617341	99856	6,18	$6,11 \pm 0,098$ CV = 1,60	610903 ± 9105 CV = 1,49
	2	604464	100007	6,04		

Após as análises dos resultados da tabela 5.13, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento zinco (Figura 5.25).

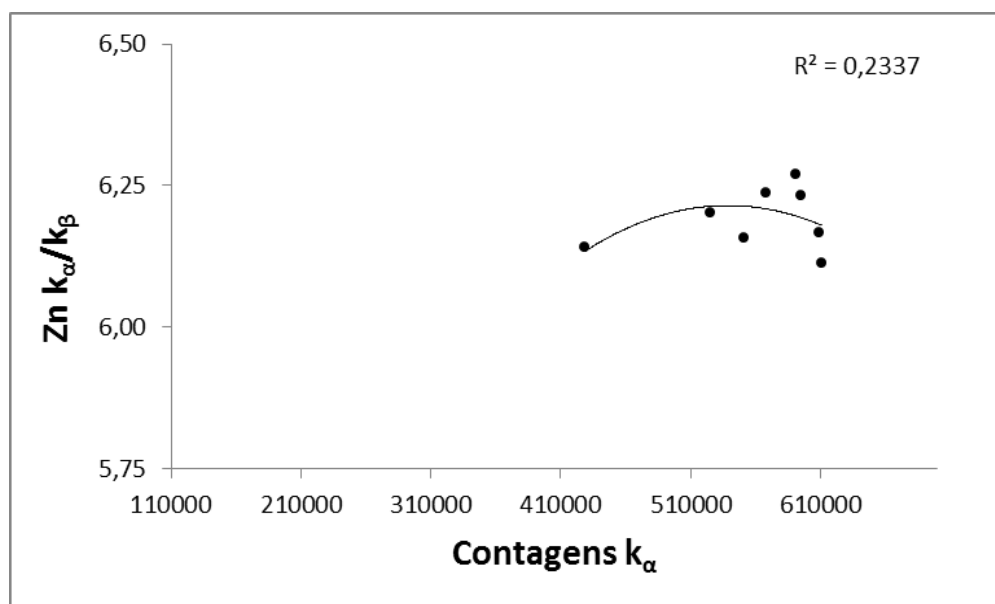


Figura 5.25. Curva de Calibração do zinco para o pigmento branco de zinco.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o branco de zinco. A descrição das amostras encontra-se na tabela 5.14.

Tabela 5.14. Médias K_α/K_β e K_α das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento branco de zinco.

Nº da amostra	Descrição	K_α	K_β	K_α/K_β	Média K_α/K_β	Média K_α
1	Branco de Zinco (Zn) sobre o Branco de Titânio (Ti)	342316	54910	6,23	$6,27 \pm 0,047$ CV = 0,75	360496 ± 25710 CV = 7,13
		378676	60105	6,30		
2	Branco de Zinco (Zn) sobre o Viridian (Cr)	403805	64943	6,22	$6,13 \pm 0,123$ CV = 2,01	409625 ± 8231 CV = 2,01
		415445	68743	6,04		
3	Mistura Branco de Zinco (Zn) com o Branco de Titânio (Ti)	246703	41574	5,93	$6,16 \pm 0,326$ CV = 5,30	21345 ± 1742 CV = 8,16
		244240	38188	6,40		
4	Viridian (Cr) sobre o Branco de Zinco (Zn)	31582	6290	5,02	$5,08 \pm 0,089$ CV = 1,75	32129 ± 774 CV = 2,41
		32676	6349	5,15		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.26, observa-se que os pontos das amostras números (1) e (2), representadas pelos pigmentos branco de zinco sobre o branco de titânio e branco de zinco sobre o viridian, respectivamente, encontram-se bem próximos a curva de calibração do elemento zinco, indicando que o pigmento branco de zinco encontra-se na camada superior em ambos os casos. Em relação a amostra número (4), representada pelo pigmento viridian sobre o branco de zinco, observa-se que o ponto está mais distante da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento branco de zinco encontra-se na camada inferior e no caso da mistura da amostra número (3), representando a mistura entre os pigmentos branco de zinco e branco de titânio, verifica-se que o ponto encontra-se próximo a curva de calibração, assim como os pontos (1) e (2).

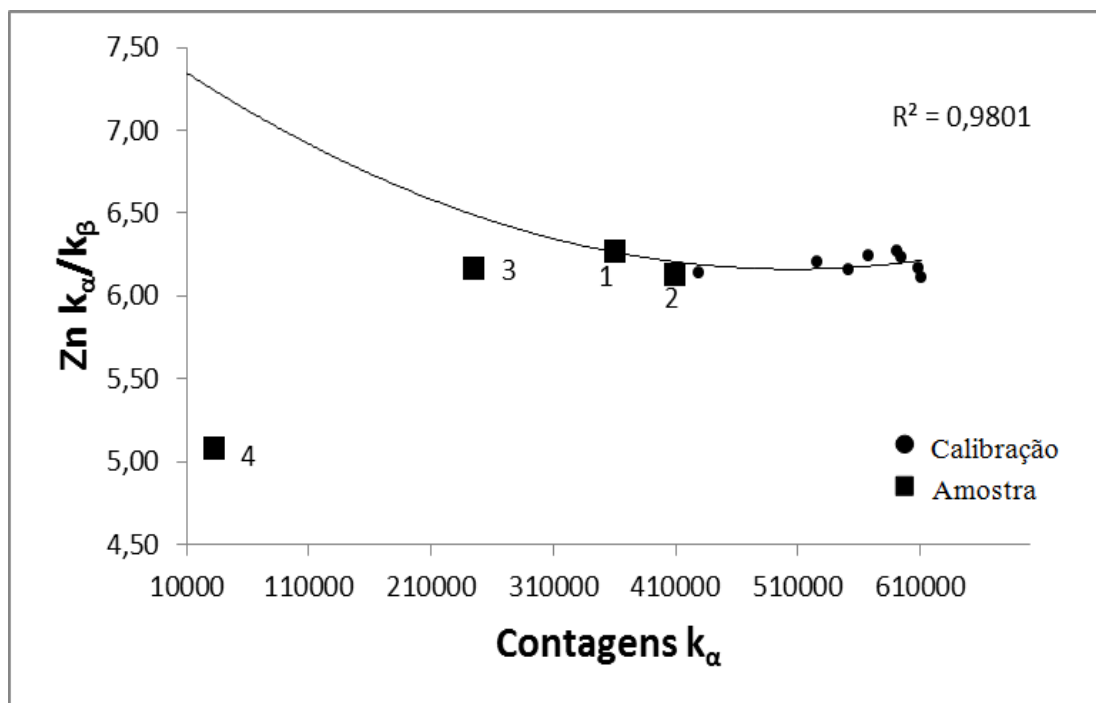


Figura 5.26. Gráfico com as médias K_{α}/K_{β} e K_{α} das amostras contendo o pigmento branco de zinco.

5.8. Análise dos resultados para as amostras do pigmento amarelo de cromo ($PbCrO_4$)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento amarelo de cromo ($PbCrO_4$), o qual possui como elemento chave o cromo (Cr). Os resultados das análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.15.

Tabela 5.15. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cromo, para o pigmento amarelo de cromo.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	32019	5067	6,32	$6,28 \pm 0,055$ CV = 0,87	32035 ± 23 CV = 0,07
	2	32051	5135	6,24		
2	1	32478	5656	5,74	$5,88 \pm 0,197$ CV = 3,35	33435 ± 1353 CV = 4,05
	2	34391	5712	6,02		
3	1	38425	6632	5,79	$5,88 \pm 0,127$ CV = 2,16	38486 ± 86 CV = 0,22
	2	38546	6453	5,97		
4	1	40269	6485	6,21	$6,12 \pm 0,122$ CV = 1,99	36904 ± 4760 CV = 12,90
	2	33538	5555	6,04		
5	1	32402	5367	6,04	$6,32 \pm 0,402$ CV = 6,36	28568 ± 5423 CV = 18,98
	2	24733	3744	6,61		
6	1	32153	5291	6,08	$6,17 \pm 0,136$ CV = 2,20	30618 ± 2172 CV = 7,09
	2	29082	4639	6,27		
7	1	31344	4982	6,29	$6,13 \pm 0,233$ CV = 3,80	30971 ± 528 CV = 1,70
	2	30598	5132	5,96		
8	1	30598	5132	5,96	$6,18 \pm 0,307$ CV = 4,97	28301 ± 3249 CV = 11,48
	2	26003	4065	6,40		

Após as análises dos resultados da tabela 5.15, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento Cromo (Figura 5.27).

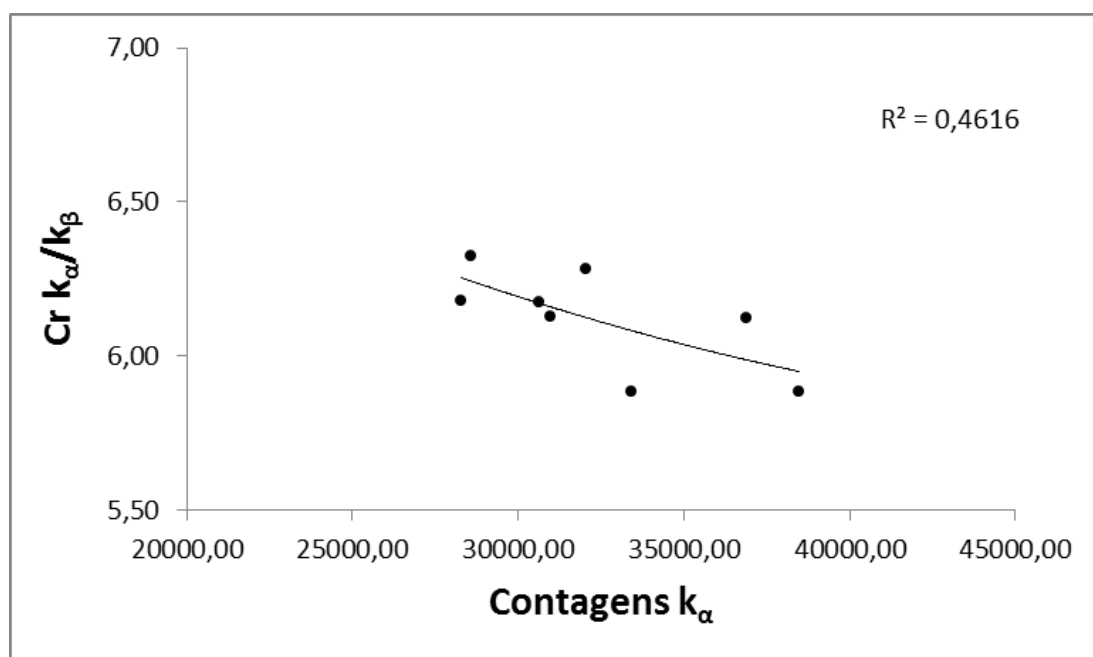


Figura 5.27. Curva de calibração do cromo para o pigmento amarelo de cromo.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento amarelo de cromo. As camadas de pigmentos analisados estão descritas na tabela 5.16.

Tabela 5.16. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento amarelo de cromo.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Amarelo de Cádmio (Cd) sobre Amarelo de Cromo (Cr)	1957	312	6,27	$7,55 \pm 1,814$ CV = 24,01	2583 ± 885 CV = 34,25
		3208	363	8,84		
2	Laranja de Cádmio (Cd) sobre Amarelo de Cromo (Cr)	2531	254	9,96	$9,57 \pm 0,562$ CV = 5,87	2935 ± 571 CV = 19,45
		3338	364	9,17		
3	Terra de siena (Fe) sobre Amarelo de cromo (Cr)	7700	1855	4,15	$5,84 \pm 2,395$ CV = 40,98	8418 ± 1015 CV = 12,06
		9136	1212	7,54		

Esses pontos foram inseridos no gráfico da curva de calibração do cromo para determinar a profundidade de cada amostra. Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.28, observa-se que os pontos das amostras (1), (2) e (3) estão mais distantes da curva de calibração do cromo, indicando assim, que o pigmento amarelo de cromo está na camada inferior, ou seja é a base, em todas estas amostras.

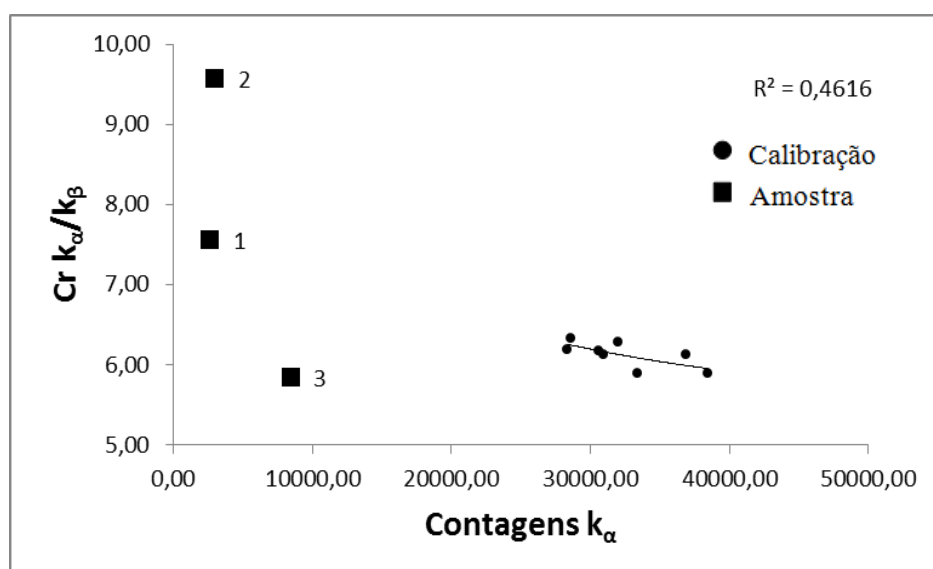


Figura 5.28. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento amarelo de cromo.

5.9. Análise dos resultados para as amostras do pigmento azul de ftalocianina $\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, dos oito preparados, contendo camadas do pigmento azul de ftalocianina $\text{Cu}(\text{C}_{32}\text{H}_{16}\text{N}_8)$, o qual possui como elemento chave o cobre (Cu). Os resultados das análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.17.

Tabela 5.17. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre, do pigmento azul de ftalocianina.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	142204	18465	7,70	$7,98 \pm 0,399$ CV = 4,99	133957 ± 11664 CV = 8,71
	2	125709	15210	8,26		
2	1	74964	8393	8,93	$8,52 \pm 0,576$ CV = 6,75	89168 ± 20087 CV = 22,53
	2	103371	12734	8,12		
3	1	96136	11319	8,49	$8,16 \pm 0,470$ CV = 5,76	93616 ± 3564 CV = 3,81
	2	91096	11636	7,83		
4	1	107367	13324	8,06	$7,87 \pm 0,265$ CV = 3,36	108399 ± 1459 CV = 1,35
	2	109430	14242	7,68		
5	1	139605	17486	7,98	$8,12 \pm 0,191$ CV = 2,35	131360 ± 11661 CV = 8,88
	2	123114	14917	8,25		
6	1	169683	22109	7,67	$7,64 \pm 0,052$ CV = 0,69	161894 ± 11015 CV = 6,80
	2	154105	20275	7,60		
7	1	185056	23832	7,77	$7,79 \pm 0,029$ CV = 0,37	159822 ± 35686 CV = 22,33
	2	134588	17242	7,81		
8	1	210101	27850	7,54	$7,84 \pm 0,415$ CV = 5,29	210940 ± 1186 CV = 0,56
	2	211778	26047	8,13		

Após as análises dos resultados da tabela 5.17, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento cobre (Figura 5.29).

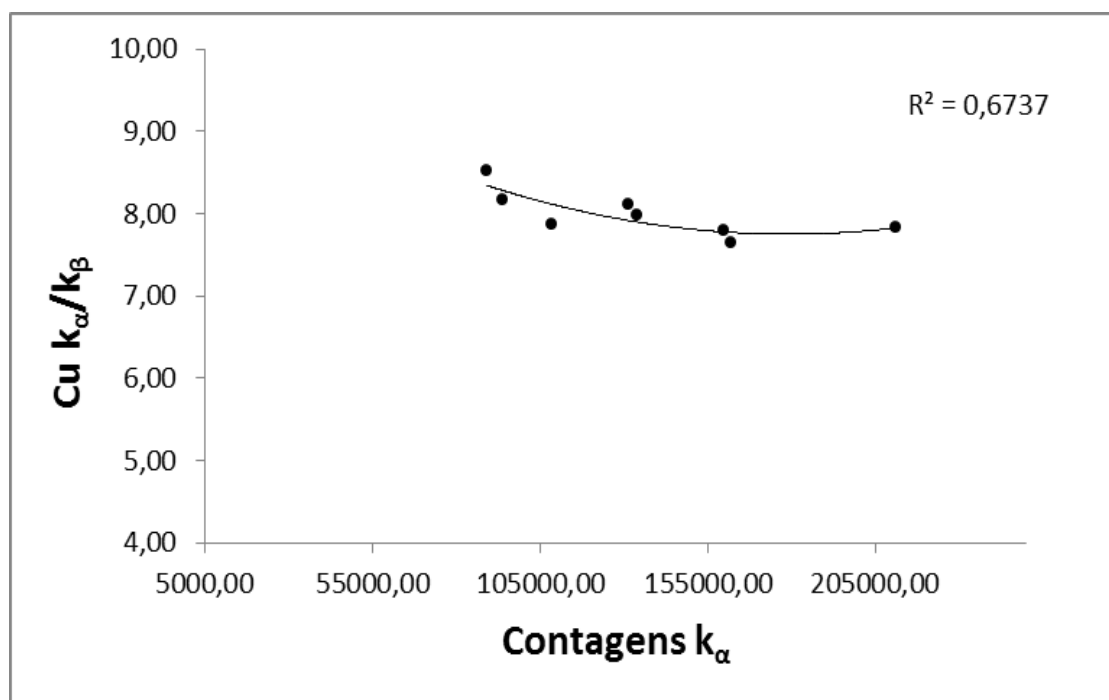


Figura 5.29. Curva de calibração do cobre para o pigmento azul de ftalocianina.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento azul de ftalocianina. As camadas de pigmentos analisados estão descritas na tabela 5.18.

Tabela 5.18. Médias K_α/K_β e K_α das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento azul de ftalocianina.

Nº da amostra	Descrição	K_α	K_β	K_α/K_β	Média K_α/K_β	Média K_α
1	Amarelo de Cromo (Cr) sobre Azul Ftalocianina (cu)	17489	2765	6,33	$6,30 \pm 0,043$ CV = 0,68	16689 ± 1132 CV = 6,78
		15888	2536	6,26		
2	Azul Ftalocianina (Cu) sobre o Amarelo de Cromo (Cr)	122286	17983	6,80	$7,04 \pm 0,343$ CV = 4,88	114351 ± 11222 CV = 9,81
		106416	14606	7,29		

Esses pontos foram inseridos no gráfico da curva de calibração do cobre para análise da profundidade de cada pigmento das amostras (Figura 5.30).

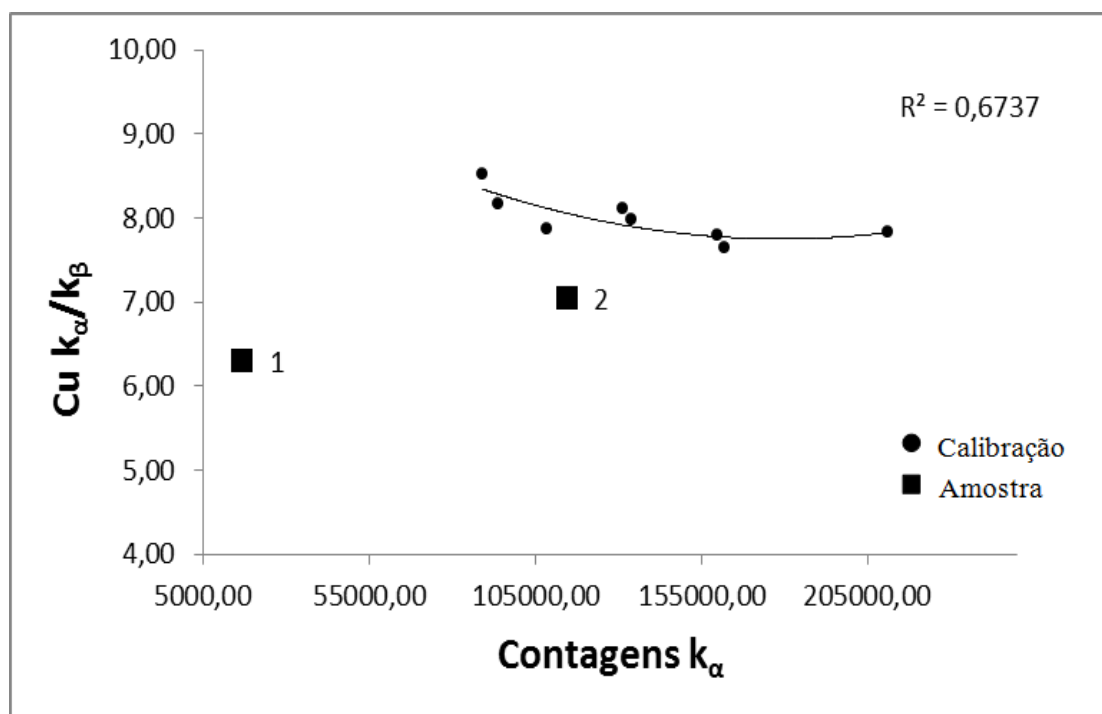


Figura 5.30. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento azul de ftalocianina.

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.30, observa-se que o ponto da amostra número (2), representado pelo pigmento azul ftalocianina sobre o amarelo de cromo, encontra-se bem próximo a curva de calibração do elemento cobre, indicando que o pigmento azul de ftalocianina encontra-se na camada superior, nesta amostra. Em relação a amostra número (1) representada pelo pigmento amarelo de cromo sobre o azul de ftalocianina, observa-se que o ponto está mais distante da curva de calibração, indicando assim, que o azul ftalocianina está na camada inferior.

5.10. Análise dos resultados para as amostras do pigmento terra de siena (Fe_2O_3)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, contendo camadas do pigmento terra de siena (Fe_2O_3), o qual possui como elemento chave o ferro (Fe). Os resultados das análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.19.

Tabela 5.19. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento ferro, para o pigmento terra de siena.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	12354	1798	6,87	$7,62 \pm 1,053$ CV = 13,83	15249 ± 4093 CV = 26,84
	2	18143	2170	8,36		
2	1	153195	22306	6,87	$6,81 \pm 0,080$ CV = 1,18	125683 ± 38908 CV = 30,96
	2	98171	14534	6,75		
3	1	117387	16729	7,02	$6,76 \pm 0,360$ CV = 5,33	86903 ± 43112 CV = 49,61
	2	56418	8670	6,51		
4	1	286703	44880	6,39	$6,54 \pm 0,211$ CV = 3,23	217246 ± 98227 CV = 45,21
	2	147789	22102	6,69		
5	1	216547	32197	6,73	$6,69 \pm 0,048$ CV = 0,72	152855 ± 90075 CV = 58,93
	2	89162	13393	6,66		
6	1	274476	43473	6,31	$6,44 \pm 0,177$ CV = 2,75	239966 ± 48805 CV = 20,34
	2	205456	31298	6,56		
7	1	248438	39195	6,34	$6,31 \pm 0,046$ CV = 0,73	259392 ± 15491 CV = 5,97
	2	270346	43096	6,27		
8	1	272715	44665	6,11	$6,27 \pm 0,239$ CV = 3,80	267114 ± 7922 CV = 2,97
	2	261512	40587	6,44		

Após as análises dos resultados da tabela 5.19, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento ferro (Figura 5.31).

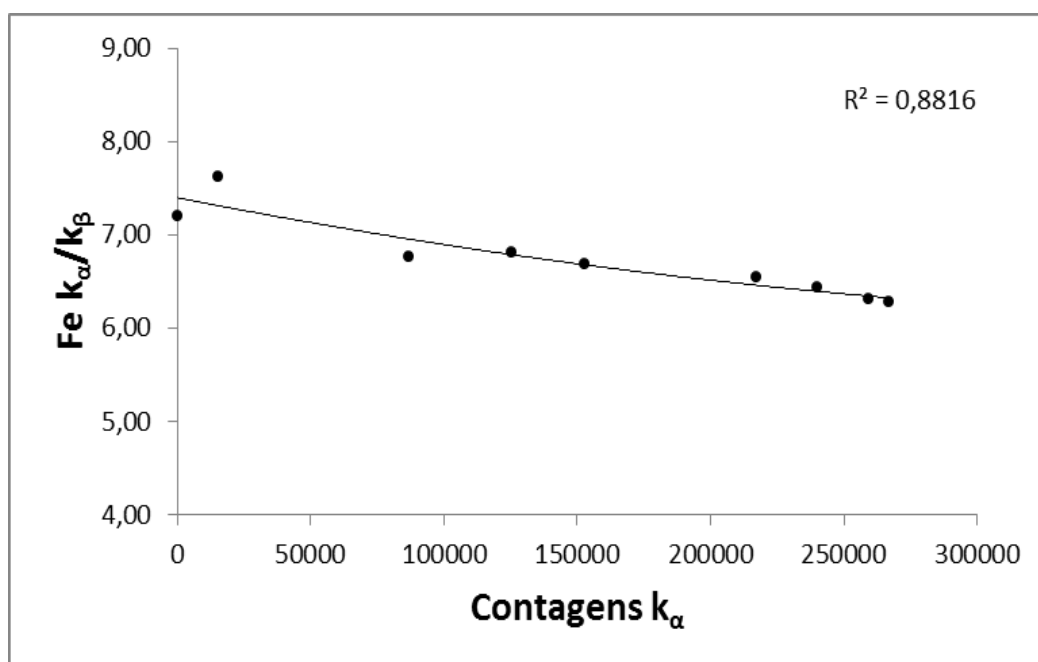


Figura 5.31. Curva de calibração do ferro para o pigmento terra de siena.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento terra de siena. As camadas de pigmentos analisadas estão descritas na tabela 5.20.

Tabela 5.20. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo uma destas, o pigmento terra de siena.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Terra de siena (Fe) sobre Amarelo de Cromo (Cr)	30944	4349	7,12	$6,76 \pm 0,502$ CV = 7,43	30671 ± 386 CV = 1,26
		30398	4746	6,40		
2	Amarelo de Cromo (Cd) sobre o terra de siena (Fe)	14560	3155	4,61	$4,44 \pm 0,252$ CV = 5,68	13962 ± 846 CV = 6,06
		13364	3138	4,26		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.32, observa-se que o ponto da amostra número (1), representado pelo pigmento terra de siena sobre o amarelo de cromo, observa-se que o ponto encontra-se bem próximo a curva de calibração do elemento ferro, indicando que o pigmento terra de siena encontra-se na camada superior. Em relação a amostra número (2), representada pelo pigmento amarelo de cromo sobre o terra de siena, observa-se que o ponto está mais distante da curva de calibração, indicando assim, que o pigmento terra de siena está na camada inferior.

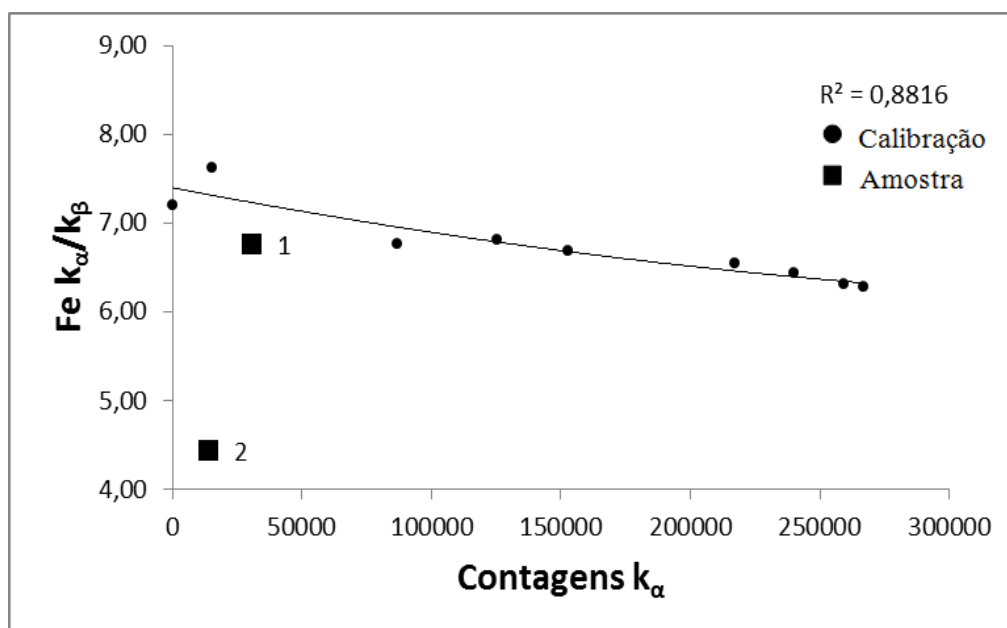


Figura 5.32. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento terra de siena.

5.11. Análise dos resultados para as amostras do pigmento verdigris $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, dos oito preparados, contendo camadas do pigmento verdigris $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$, o qual possui como elemento chave o cobre (Cu). Os resultados das análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.21.

Tabela 5.21. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento cobre do pigmento verdigris.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	81099	10848	7,48	$7,30 \pm 0,247$ CV = 3,38	85839 ± 6703 CV = 7,81
	2	90579	12709	7,13		
2	1	235354	33288	7,07	$6,98 \pm 0,129$ CV = 1,85	264990 ± 41911 CV = 15,82
	2	294625	42774	6,89		
3	1	390559	56877	6,87	$6,88 \pm 0,019$ CV = 0,27	402937 ± 17505 CV = 4,34
	2	415315	60251	6,89		
4	1	339308	49053	6,92	$7,11 \pm 0,269$ CV = 3,79	303863 ± 50128 CV = 16,50
	2	268417	36779	7,30		
5	1	555005	81667	6,80	$6,79 \pm 0,003$ CV = 0,05	507061 ± 67803 CV = 13,37
	2	459117	67601	6,79		
6	1	632026	94470	6,69	$6,76 \pm 0,104$ CV = 1,54	605023 ± 38188 CV = 6,31
	2	578020	84535	6,84		
7	1	625949	94729	6,61	$6,64 \pm 0,039$ CV = 0,59	584107 ± 59174 CV = 10,13
	2	542264	81381	6,66		
8	1	589026	88607	6,65	$6,66 \pm 0,018$ CV = 0,27	587684 ± 1899 CV = 0,32
	2	586341	87872	6,67		

Após as análises dos resultados da tabela 5.21, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento cobre (Figura 5.33).

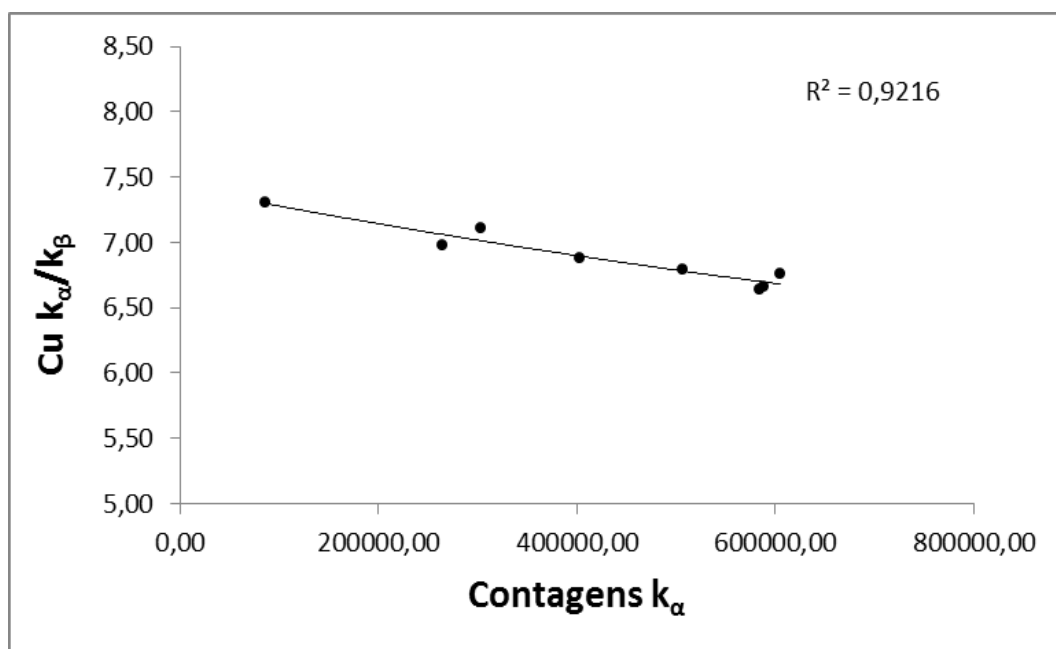


Figura 5.33. Curva de calibração do cobre para o pigmento verdigris.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento verdigris. A camada de pigmento analisado está descrito na tabela 5.22.

Tabela 5.22. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento verdigris.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Verdigris (Cu) sobre Laranja de Cádmio (Cd)	49578	6180	8,02	$7,75 \pm 0,391$ CV = 5,05	51320 ± 2464 CV = 4,80
		53062	7104	7,47		

Analisando o ponto inserido no gráfico da figura 5.34, observa-se que o ponto da amostra número (1), representado pela amostra verdigris sobre o laranja de cádmio encontra-se bem próximo a curva de calibração do elemento cobre, indicando que o pigmento verdigris encontra-se na camada superior.

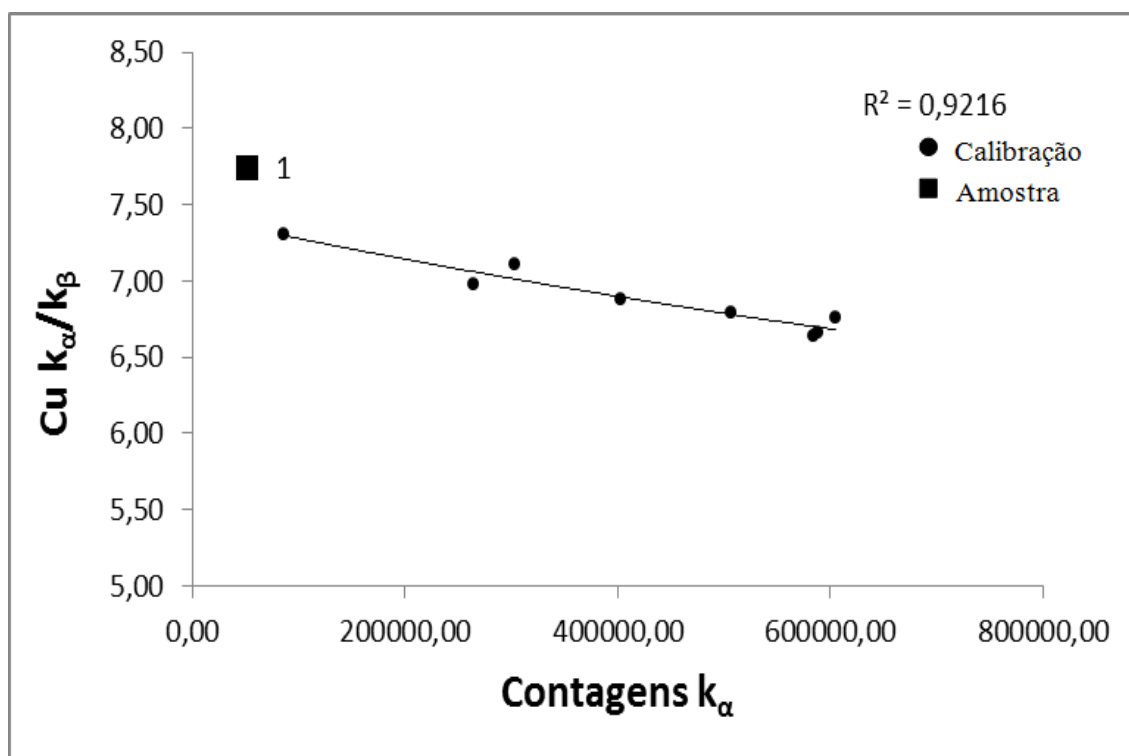


Figura 5.34. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento verdigris.

5.12. Análise dos resultados para as amostras do pigmento *violet* ou violeta de manganês ($NH_4MnP_2O_7$)

Foram realizadas medidas de dois pontos de cada quadrante, dos oito preparados, contendo camadas do pigmento *violet* ou violeta de manganês ($NH_4MnP_2O_7$), o qual possui como elemento chave, o manganês (Mn). Os resultados das análises dos espectros de XRF obtidos encontram-se na tabela 5.23.

Tabela 5.23. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para oito camadas do elemento manganês do pigmento *violet*.

Nº de Camadas	Nº do Ponto	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	1	130468	22264	5,86	$5,90 \pm 0,056$ CV = 0,94	119951 ± 14874 CV = 12,40
	2	109433	18427	5,94		
2	1	192270	33543	5,73	$5,86 \pm 0,186$ CV = 3,17	181350 ± 15443 CV = 8,52
	2	170430	28431	5,99		
3	1	169711	29898	5,68	$5,67 \pm 0,011$ CV = 0,20	179111 ± 13294 CV = 7,42
	2	188511	33304	5,66		
4	1	183133	32391	5,65	$5,71 \pm 0,072$ CV = 1,27	182757 ± 532 CV = 0,29
	2	182381	31684	5,76		
5	1	198946	33012	6,03	$6,00 \pm 0,037$ CV = 0,62	167379 ± 44643 CV = 26,67
	2	135811	22735	5,97		
6	1	226254	38622	5,86	$5,80 \pm 0,086$ CV = 1,48	220873 ± 7611 CV = 3,45
	2	215491	37564	5,74		
7	1	166861	28285	5,90	$5,92 \pm 0,036$ CV = 0,60	184377 ± 24771 CV = 13,44
	2	201893	33932	5,95		
8	1	160779	28089	5,72	$5,82 \pm 0,137$ CV = 2,35	163245 ± 3487 CV = 2,14
	2	165711	28006	5,92		

Após as análises dos resultados da tabela 5.23, os pontos foram inseridos no gráfico e foi criada a curva de calibração do elemento manganês (Figura 5.35).

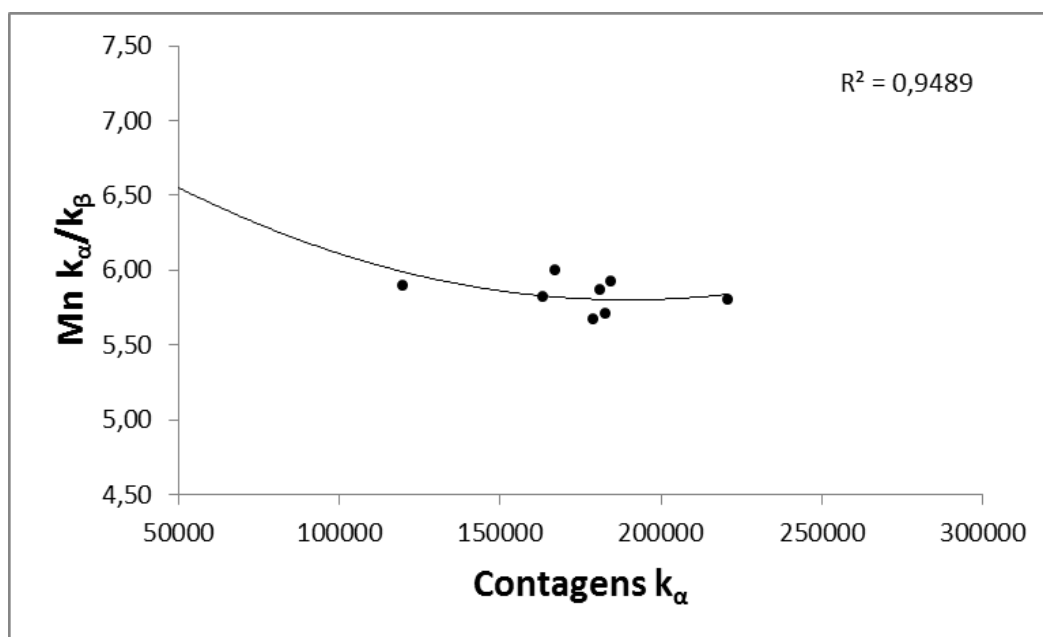


Figura 5.35. Curva de calibração do cobre para o pigmento *violet*.

Foram analisadas as amostras com duas camadas de pigmentos diferentes, sendo uma delas o pigmento *violet*. As camadas de pigmentos analisados estão descritos na tabela 5.24.

Tabela 5.24. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras com mais de uma camada, sendo umas destas, o pigmento *violet*.

Nº da amostra	Descrição	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Violet (Mn) sobre Amarelo de Cádmio (Cd)	79789	14786	5,40	$5,33 \pm 0,098$ CV = 1,84	73306 ± 9169 CV = 12,51
		66822	12709	5,26		
2	Violet (Mn) sobre Azul Ftalocianina (Cu)	121193	17739	6,83	$6,87 \pm 0,052$ CV = 0,75	114078 ± 10062 CV = 8,82
		106963	15491	6,90		

Analisando os pontos inseridos no gráfico da figura 5.36, observa-se que os pontos das amostras números (1) e (2), representadas pelos pigmentos violet sobre o amarelo de cádmio e o violet sobre o azul ftalocianina, encontram-se próximos a curva de calibração do elemento manganês, indicando que o pigmento violet encontra-se na camada superior, em ambos os casos.

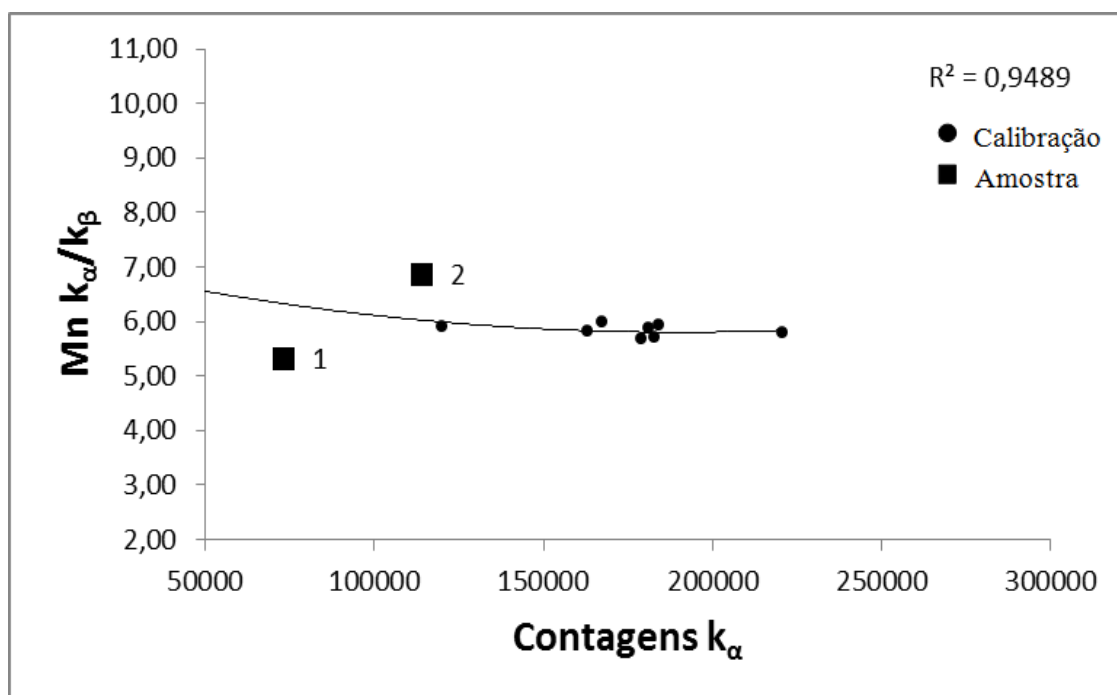


Figura 5.36. Gráfico com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo o pigmento *violet*.

5.13. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ em amostras com três camadas de pigmentos

Foram feitas algumas amostras contendo três camadas de pigmentos distintos, para verificar se, utilizando a técnica $K\alpha/K\beta$ seria possível verificar, a “ordem” de cada uma destas camadas, ou seja, se elas se encontram na base, na camada intermediária ou na camada superior da amostra.

5.13.1. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ para amostra contendo camadas dos pigmentos realgar (As_4S_4), vermelho ocre (Fe_2O_3) e o carbonato de cálcio ($CaCO_3$)

Foi analisado a amostra contendo três camadas de pigmentos distintos, uma do pigmento realgar (As_4S_4), na camada superior, uma do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3), na camada intermediária e uma do pigmento carbonato de cálcio ($CaCO_3$), na camada inferior. Foram analisados três pontos de cada quadrante. Os resultados obtidos foram inseridos na tabela 5.25.

Tabela 5.25. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para a amostra com três camadas de pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.

Nº do ponto	Nome do pigmento	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Carbonato de Cálcio (Ca)	6447	830	7,77	$7,49 \pm 0,337$ CV = 4,49	6693 ± 1177 CV = 17,58
		5658	795	7,12		
		7973	1050	7,59		
2	Vermelho Ocre (Fe)	16918	2247	7,53	$7,36 \pm 0,690$ CV = 9,37	19469 ± 2325 CV = 11,94
		21468	3250	6,61		
		20021	2517	7,95		
3	Arsênio (As)	130928	17395	7,53	$7,22 \pm 0,336$ CV = 4,66	142022 ± 9662 CV = 6,80
		146543	21362	6,86		
		148594	20445	7,27		

As médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ da tabela 5.25 foram plotadas no gráfico da curva de calibração do arsênio (Figura 5.37). A curva de calibração do arsênio foi escolhida pois o elemento arsênio foi a referência, pois era conhecido que o pigmento realgar estava na camada superior.

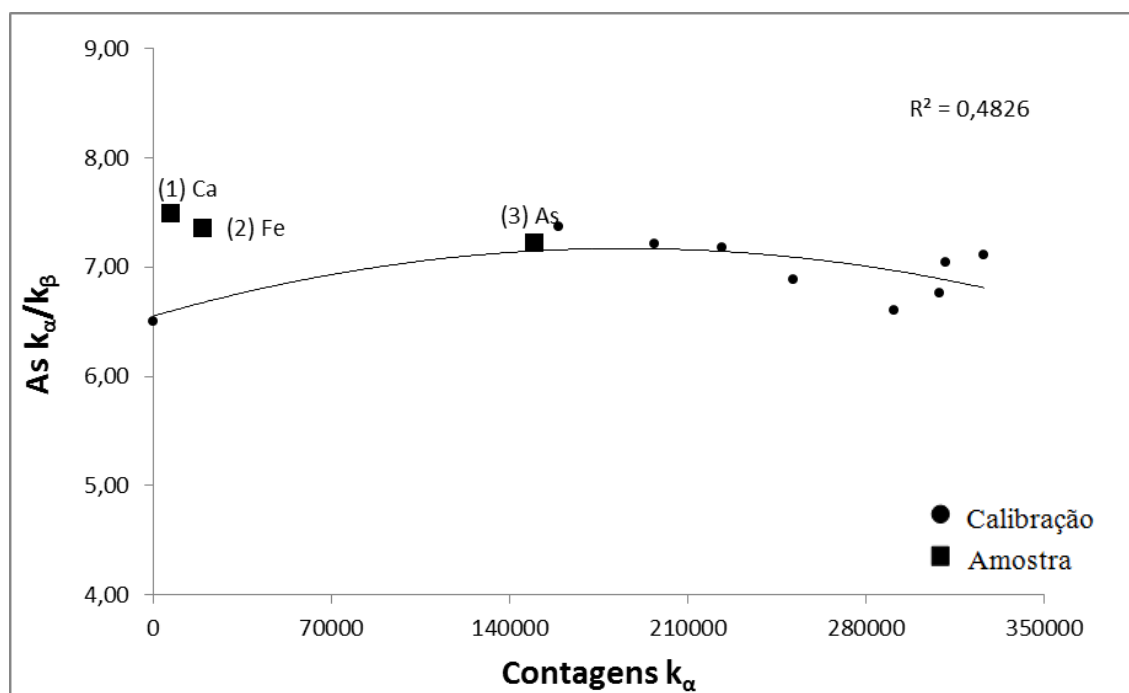


Figura 5.37. Curva de Calibração do arsênio com as médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo os pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.

Analisando o gráfico da figura 5.37, conclui-se que o ponto número (3), que corresponde ao pigmento realgar, cujo elemento chave é o arsênio, encontra-se próximo à curva de calibração do arsênio, indicando assim, que este pigmento se encontra na camada superior. O pigmento vermelho ocre, cujo elemento chave é o ferro, representado pelo ponto número (2), encontra-se entre os pontos (1) e (3), indicando assim que, este se encontra na camada intermediária, entre o realgar e o carbonato de cálcio e por fim, o ponto número (1), representado pelo pigmento carbonato de cálcio, cujo elemento chave é o cálcio, se encontra mais afastado da curva de calibração, indicando assim, que ele se encontra na camada inferior.

5.13.2. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ para amostra contendo camadas dos pigmentos vermelho ocre (Fe_2O_3), realgar (As_4S_4), e o carbonato de cálcio (CaCO_3)

Foi analisado mais uma amostra contendo três camadas de pigmentos diferentes, os pigmentos foram os mesmos utilizados anteriormente, porém, desta vez, foi modificado a ordem das camadas, uma do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3), na camada superior, uma do pigmento realgar (As_4S_4), na camada intermediária e uma do pigmento carbonato de cálcio

(CaCO₃), na camada inferior. Foram feitas medidas de 3 pontos para cada amostra. Os resultados obtidos foram inseridos na tabela 5.26.

Tabela 5.26. Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ para a amostra com três camadas de pigmentos: vermelho ocre, realgar e carbonato de cálcio.

Nº do Ponto	Nome do pigmento	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Carbonato de Cálcio (Ca)	28063	2365	11,87	$10,77 \pm 0,960$ CV = 8,92	36651 ± 15886 CV = 43,35
		26907	2671	10,07		
		54983	5301	10,37		
2	Arsênio (As)	37636	4780	7,87	$7,59 \pm 0,373$ CV = 4,91	69142 ± 50400 CV = 72,89
		42520	5495	7,74		
		127271	17750	7,17		
3	Vermelho Ocre (Fe)	9391	1425	6,59	$6,55 \pm 1,061$ CV = 16,21	12005 ± 5913 CV = 49,26
		7849	1035	7,58		
		18775	3437	5,46		

As médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ da tabela 5.26 foram plotadas no gráfico da curva de calibração do arsênio (Figura 5.38).

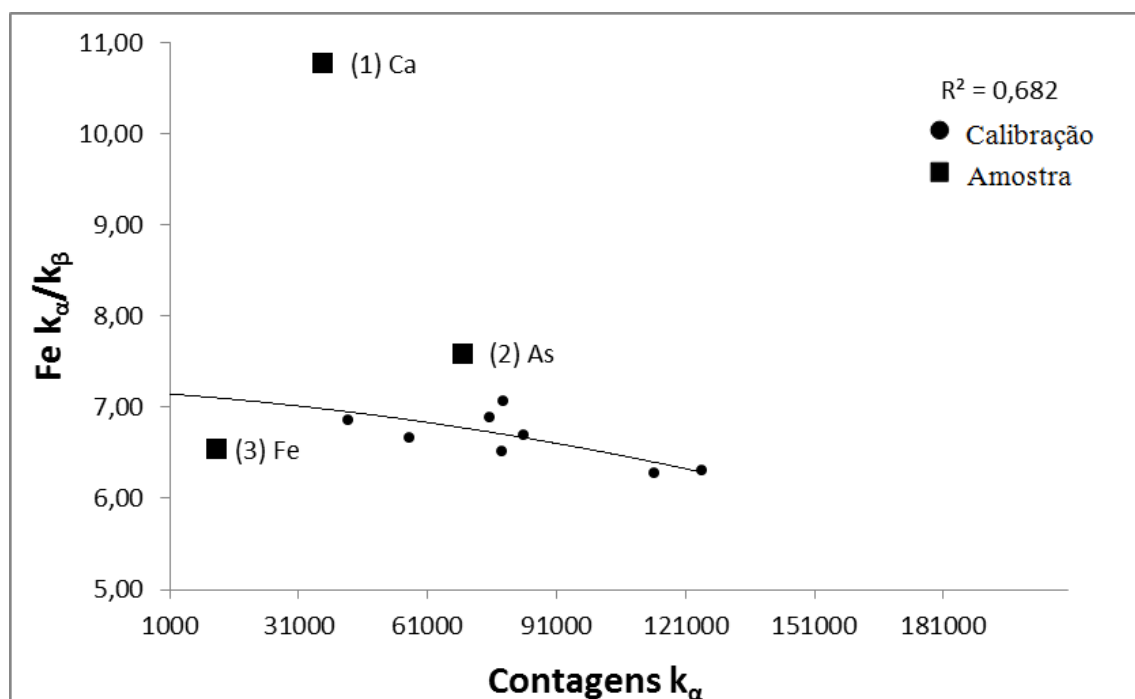


Figura 5.38. Curva de Calibração do arsênio com as Médias $K\alpha/K\beta$ e $K\alpha$ das amostras contendo os pigmentos: realgar, vermelho ocre e carbonato de cálcio.

Analisando o gráfico da figura 5.38, conclui-se que o ponto número (3), que corresponde ao pigmento vermelho ocre, encontra-se bem próximo à curva de calibração do elemento ferro, indicando que, este pigmento se encontra na camada superior. O pigmento realgar, representado pelo ponto número (2), encontra-se entre os pontos (1) e (3), indicando que, este se encontra na camada intermediária, entre o pigmento vermelho ocre e o carbonato de cálcio e por fim, o ponto número (1), representado pelo pigmento carbonato de cálcio, se encontra mais afastado da curva de calibração, indicando que este se encontra na camada inferior.

5.14. Aplicação da técnica $K\alpha/K\beta$ nos artefatos do antigo Egito

Os artefatos pertencentes ao acervo da coleção Egípcia do Museu Nacional/UFRJ, como: os esquifes de Sha-Amun-em-su (750 a.C.), de Hori (1070-767 a.C.), de Harsiese (650-600 a.C.), de Pestjef (1070-767 a.C.); um Fragmento de esquife (1100-1050 a.C.) e uma Máscara funerária dourada (250 a.C.), foram analisados por CASTRO (2014). O sistema portátil de XRF utilizado foi o mesmo utilizado nas análises acima. As condições experimentais foram às mesmas utilizadas na análise das amostras criadas neste trabalho, ou seja, 30kV e 40 μ A. A técnica $K\alpha/K\beta$ foi aplicada para as regiões dos artefatos que possuíam pigmentos nas cores: amarelo e vermelho, com pigmentos a base do elemento ferro e nas regiões com as cores azuis e verdes com pigmentos a base do elemento cobre.

Nos espectros apresentados abaixo é possível verificar a presença do elemento estrôncio (Sr) em todos os espectros, a presença deste elemento é atribuída ao fato deste elemento ser quimicamente semelhante ao cálcio - o qual apresenta altas concentrações devido ao uso de gesso na camada de preparação da pintura. A presença de tungstênio (W) em todos os espectros obtidos não tem qualquer relação com as amostras analisadas e deve-se à utilização deste elemento na confecção do ânodo do tubo de raios X do equipamento.

5.14.1 Análise dos pigmentos azuis e verdes nos artefatos do antigo Egito

Foi analisada a região da barba do esquife de Hori, na cor azul escuro, foi observado no espectro, alta intensidade do elemento cobre (Cu) (Figura 5.39), a presença deste elemento indica a utilização de pigmentos azuis. Acredita-se que houve uma mistura de pigmentos azuis e negros, pois a coloração era mais escura, uma possibilidade seria, a mistura do pigmento azul egípcio (CaO.CuO.4SiO_2) ou azurita ($2\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$) com o pigmento negro de marfim/osso ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$), devido a presença de cálcio (Ca) nos espectros.

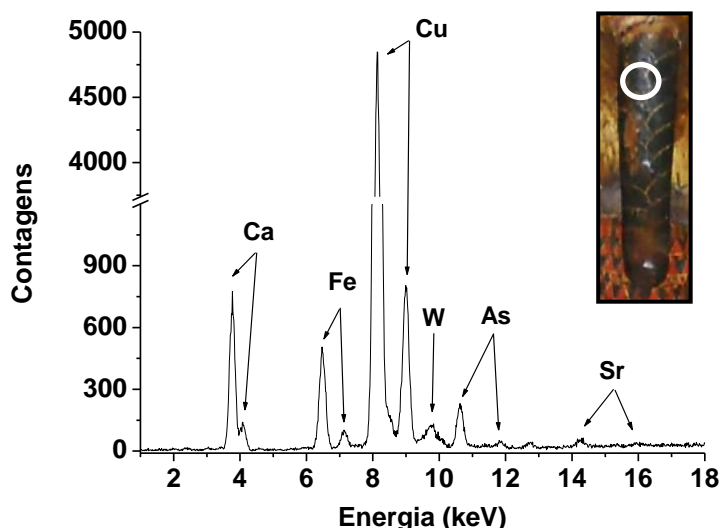


Figura 5.39. Espectro de XRF característico da região da barba, do esquife de Hori.

No esquife de Hori foi analisado um círculo azul turquesa (Figura 5.40), já no esquife de Harsiese foi analisada a região de uma tornoeleira azul (Figura 5.41). O esquife de Pestjef foi analisado um quadrado azul (Figura 5.42) e na máscara dourada foi realizada a análise do toucado azul (Figura 5.43). Em todos os casos, foi detectado nos espectros alta intensidade de cobre (Cu), sugerindo assim, a utilização do pigmento azul egípcio (CaO.CuO.4SiO_2) ou azurita ($2\text{CuCO}_3.\text{Cu(OH)}_2$) nestas áreas.

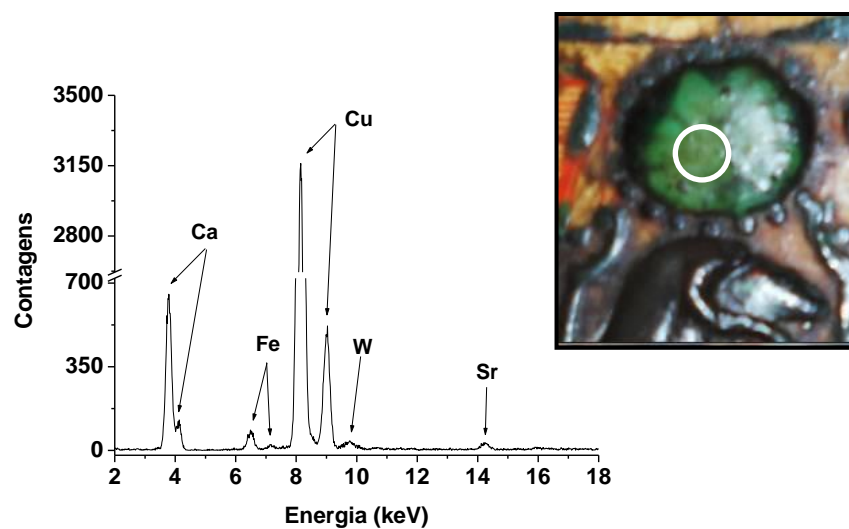


Figura 5.40. Espectro de XRF característico do círculo azul turquesa, do esquite de Hori.

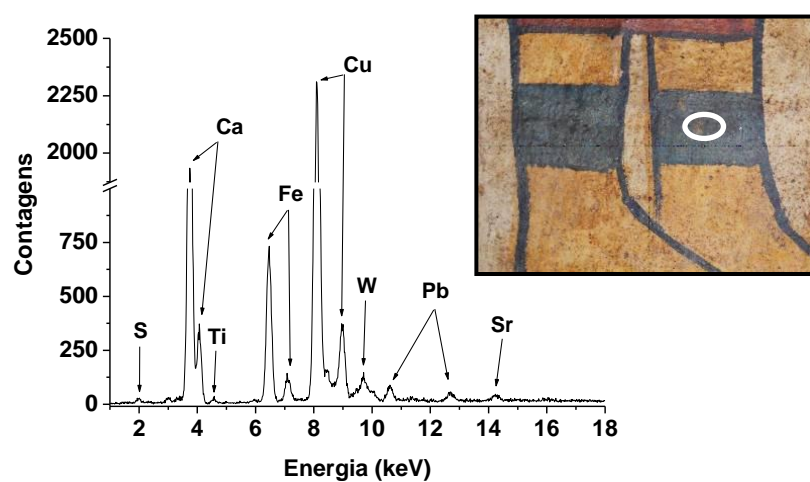


Figura 5.41. Espectro de XRF característico da tornoeleira, do esquite de Harsiese.

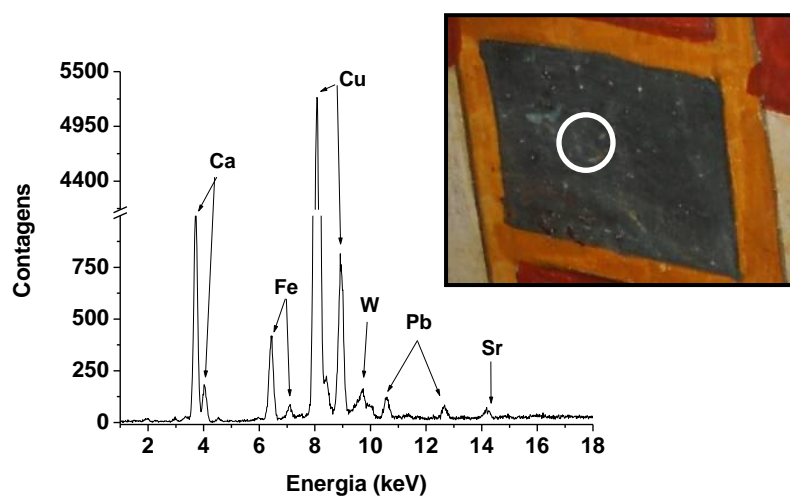


Figura 5.42. Espectro de XRF característico do quadrado azul, do esquite de Pestjef.

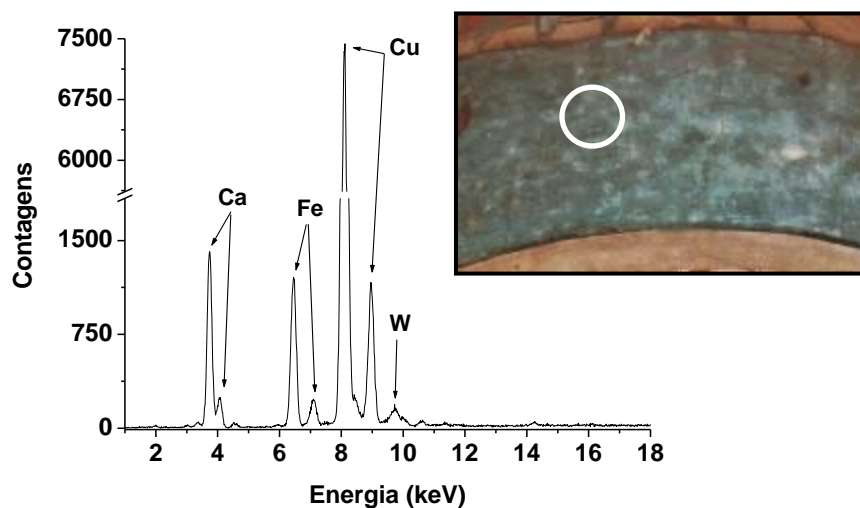


Figura 5.43. Espectro de XRF característico do toucado azul, da máscara dourada.

Em seguida, foram analisadas as regiões dos artefatos que apresentavam a cor verde. No esquife de Hori foi analisada a região que possuía um pássaro verde (Figura 5.44) e no fragmento de esquife, foi analisado um objeto na cor verde (Figura 5.45). Ambos apresentaram nos espectros alta intensidade de cobre (Cu) sugerindo assim, a utilização do pigmento verde egípcio ($(\text{Ca,Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$) ou malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$).

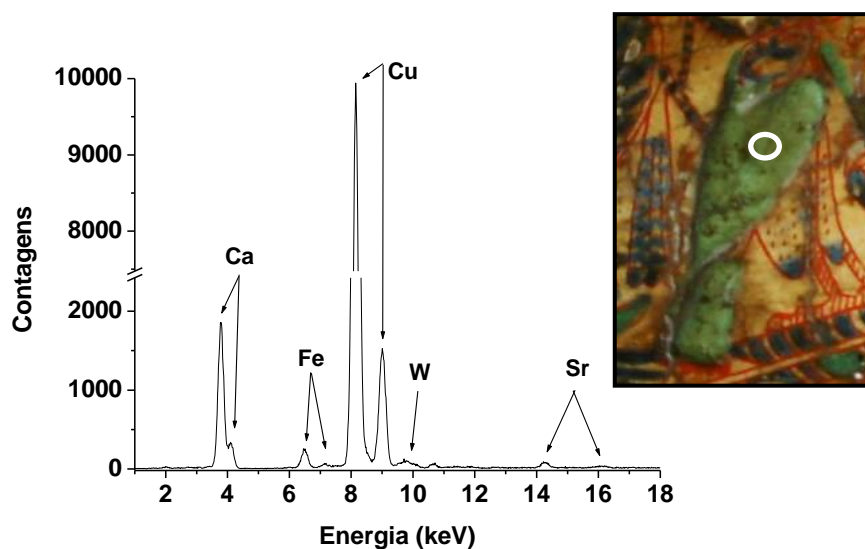


Figura 5.44. Espectro de XRF característico do pássaro, do esquife de Hori.

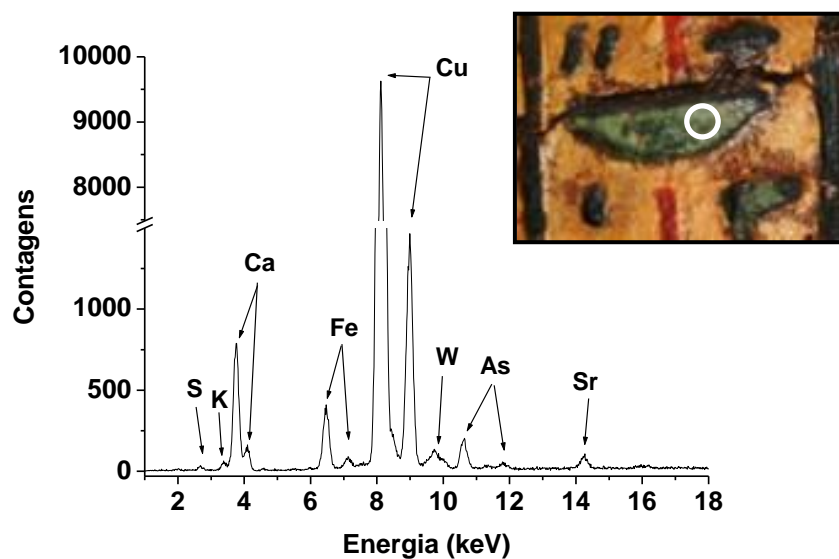


Figura 5.45. Espectro de XRF característico do objeto verde, do fragmento de esquite.

Foram analisados os espectros de XRF característicos de todos os casos citados acima, os dados obtidos foram inseridos na tabela 5.27.

Tabela 5.27. Média da razão $K\alpha/K\beta$ e a média da contagem $K\alpha$ do cobre, nos artefatos analisados.

Nº do Ponto	Local	Cor	Artefato	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Barba	Azul	Hori	74826	11065	6,76	$6,84 \pm 0,111$ CV = 1,623	75342 ± 730 CV = 0,97
				75858	10963	6,92		
2	Círculo	Azul	Hori	51611	7745	6,66	$6,80 \pm 0,189$ CV = 2,781	51929 ± 450 CV = 0,87
				52247	7538	6,93		
3	Objeto	Verde	Fragmento	145279	20320	7,15	$7,14 \pm 0,010$ CV = 0,147	145435 ± 221 CV = 0,15
				145591	20406	7,13		
4	Pássaro	Verde	Hori	161065	23891	6,74	$6,79 \pm 0,069$ CV = 1,019	161701 ± 899 CV = 0,56
				162337	23735	6,84		
5	Quadra do	Azul	Pestjef	68045	9400	7,24	$7,06 \pm 0,253$ CV = 3,579	68213 ± 238 CV = 0,35
				68381	9937	6,88		
6	Tornozela	Azul	Harsiese	31864	4344	7,34	$7,42 \pm 0,117$ CV = 1,574	31623 ± 342 CV = 1,08
				31381	4184	7,50		
7	Tocado	Azul	Máscara funerária	105260	15395	6,84	$6,84 \pm 0,002$ CV = 0,028	$105264 \pm 5,66$ CV = 0,01
				105268	15390	6,84		

Em seguida, os pontos foram plotados no gráfico da figura 5.46. A curva de calibração utilizada foi a do cobre, pois os pigmentos analisados eram a base de cobre. Analisando o gráfico observa-se que os pontos das amostras números (1) à (7), encontram-se bem próximos a curva de calibração, indicando que os pigmentos à base de cobre analisados encontram-se na camada superior.

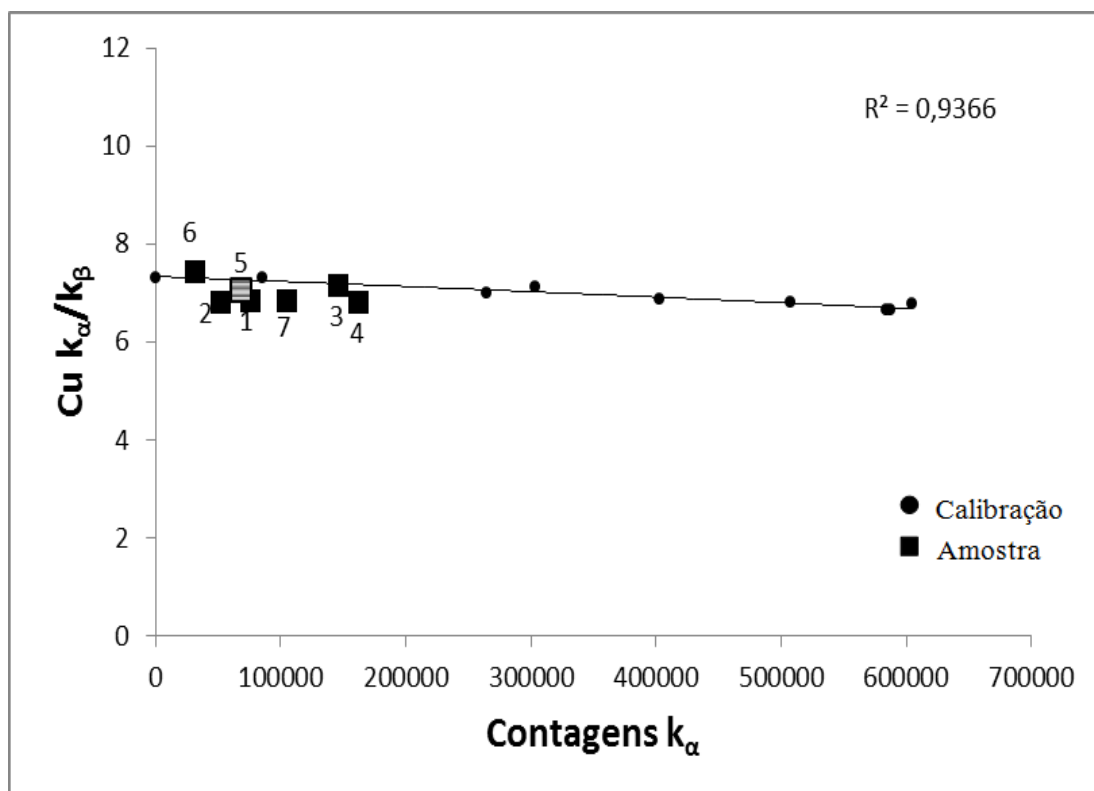


Figura 5.46. Curva de calibração do cobre com os pontos das amostras do antigo Egito.

5.14.2 Análise dos pigmentos vermelhos e amarelos nos artefatos do antigo Egito

Foram analisadas também regiões dos esquifes que possuíam a cor vermelha. No esquife de Hori, foi analisado um carneiro vermelho (Figura 5.47), no esquife de Harsiese, o vestido vermelho (Figura 5.48), na parte lateral do esquife de Harsiese, um quadrado vermelho (Figura 5.49), na máscara funerária, a boca (Figura 5.50) e no fragmento de esquife foi analisado uma perna em tom vermelho (Figura 5.51). Todos apresentaram nos espectros altas intensidades de ferro (Fe) e alguns apresentaram baixas intensidades de arsênio (As) sugerindo assim, a utilização do pigmento vermelho ocre (Fe_2O_3) e em alguns casos, misturado com o pigmento realgar (As_4S_4).

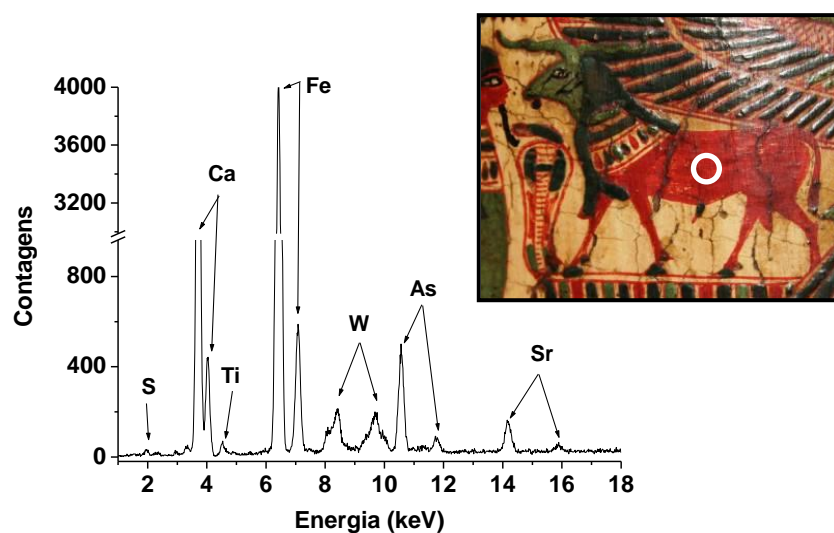


Figura 5.47. Espectro de XRF característico do carneiro, do esquife de Hori.

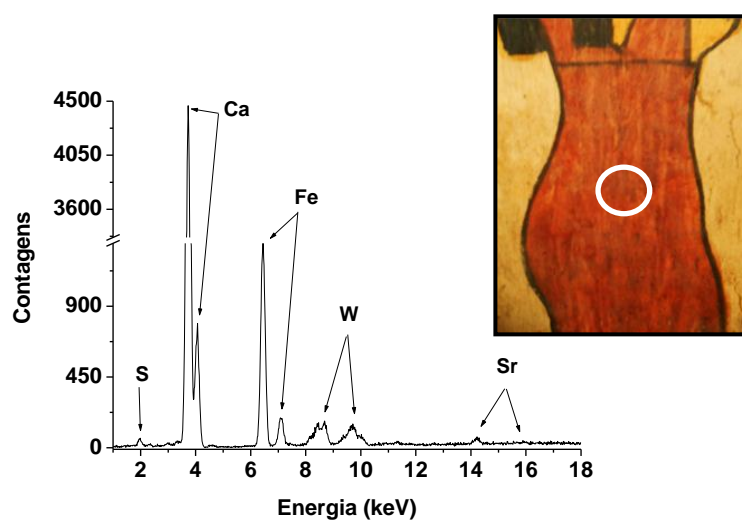


Figura 5.48. Espectro de XRF característico do vestido, do esquife de Harsiese.

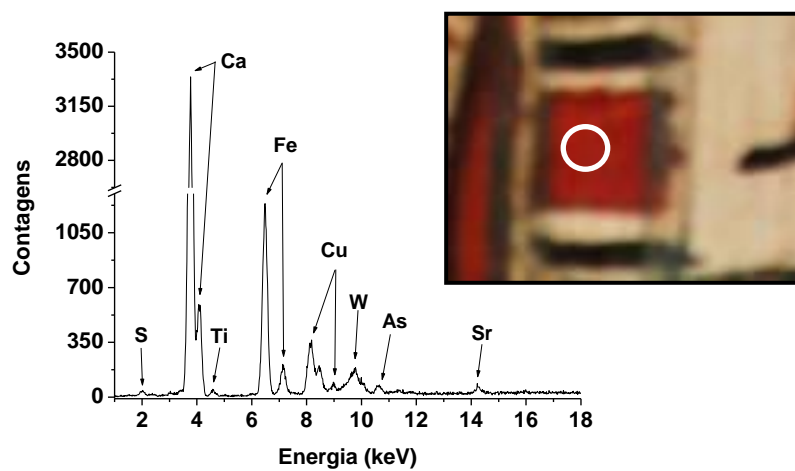


Figura 5.49. Espectro de XRF característico do quadrado, na parte lateral do esquife de Harsiese.

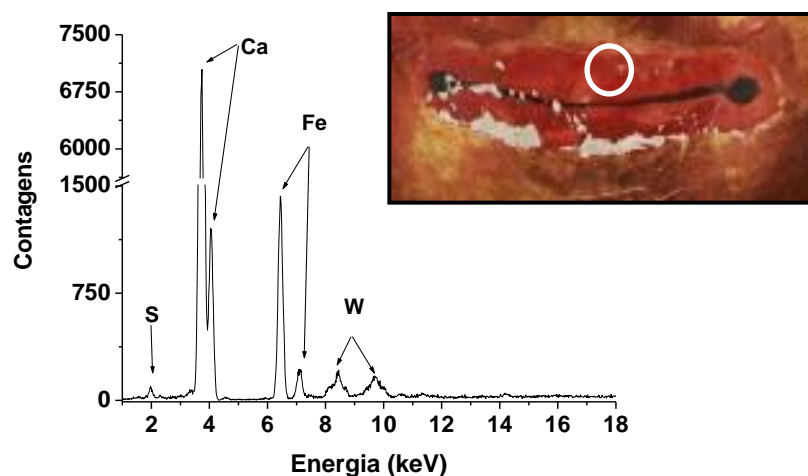


Figura 5.50. Espectro de XRF característico da boca, da máscara funerária.

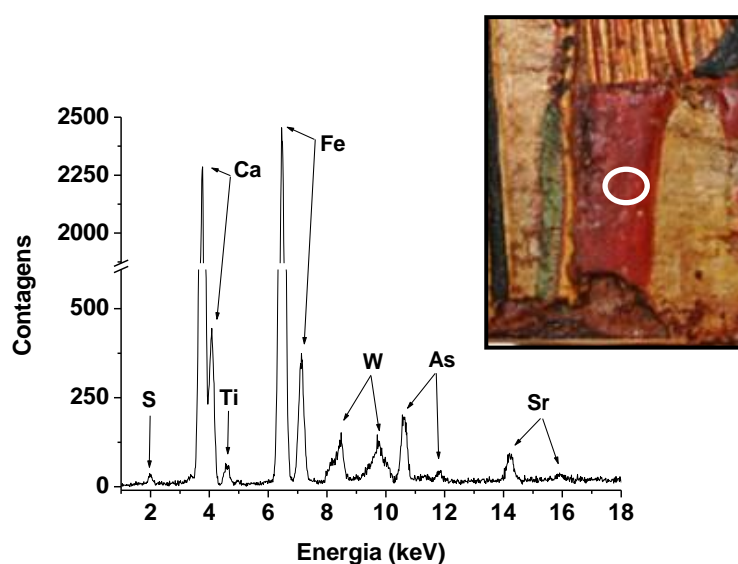


Figura 5.51. Espectro de XRF característico da perna, do fragmento de esquife.

Foram analisadas também regiões dos esquifes que possuíam a cor amarela. No esquife de Harsiese foi analisado um braço amarelo (Figura 5.52) e no esquife de Pestjef uma listra, na cor amarela (Figura 5.53). Ambos apresentaram nos espectros altas intensidades de ferro (Fe) indicando a utilização do pigmento amarelo ocre ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

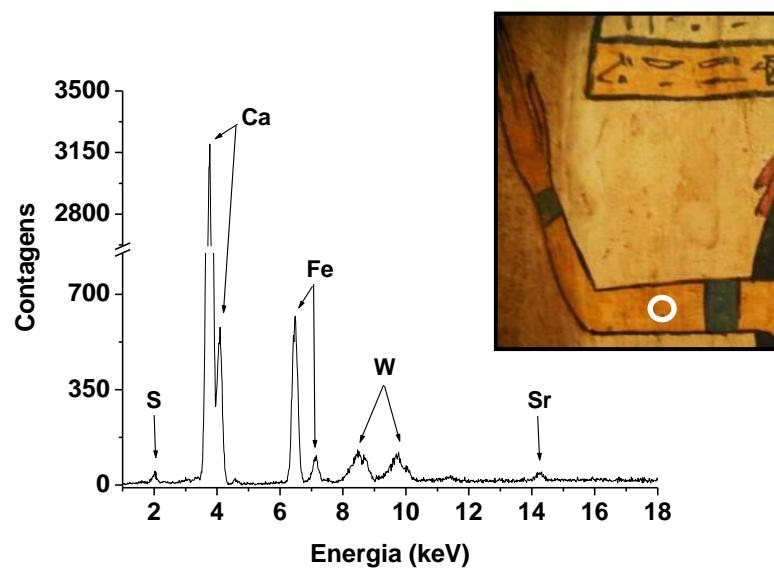


Figura 5.52. Espectro de XRF característico do braço, no esquife de Harsiese.

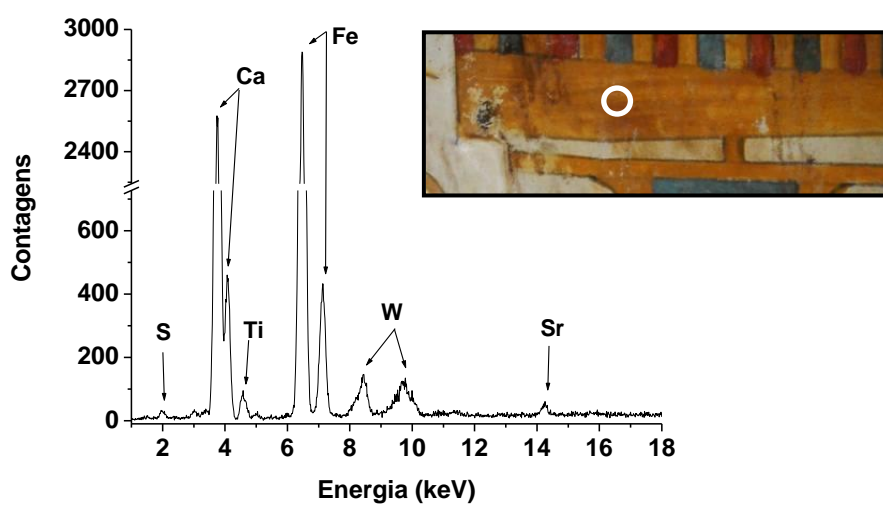


Figura 5.53. Espectro de XRF característico da listra amarela, no esquife de Pestjef.

Foram analisados os espectros de XRF característicos das situações apresentadas acima, os dados obtidos foram inseridos na tabela 5.28.

Tabela 5.28. Média da razão $K\alpha/K\beta$ e média da taxa de contagem $K\alpha$ do ferro nos artefatos analisados.

Nº do Ponto	Local	Cor	Artefato	$K\alpha$	$K\beta$	$K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha/K\beta$	Média $K\alpha$
1	Boca	Vermelho	Máscara funerária	18109	2091	8,66	$7,78 \pm 1,245$ CV = 16,01	18134 ± 35 CV = 0,19
				18159	2632	6,90		
2	Braço	Amarelo	Harsiese	18256	2401	7,60	$7,85 \pm 0,353$ CV = 4,490	18247 ± 13 CV = 0,07
				18238	2251	8,10		
3	Carneiro	Vermelho	Hori	50214	7105	7,07	$7,19 \pm 0,172$ CV = 2,387	50239 ± 35 CV = 0,07
				50264	6876	7,31		
4	Listra	Amarelo	Pestjef	41054	5838	7,03	$7,13 \pm 0,143$ CV = 2,006	41131 ± 109 CV = 0,26
				41208	5696	7,23		
5	Perna	Vermelho	Fragmento	34650	4993	6,94	$7,36 \pm 0,593$ CV = 8,064	34750 ± 141 CV = 0,41
				34850	4480	7,78		
6	Quadrado	Vermelho	Harsiese	17201	2256	7,62	$7,96 \pm 0,479$ CV = 6,017	16982 ± 310 CV = 1,83
				16762	2019	8,30		
7	Vestido	Vermelho	Harsiese	17067	2267	7,53	$7,28 \pm 0,356$ CV = 4,887	16915 ± 215 CV = 1,27
				16763	2386	7,03		

Em seguida, os pontos foram plotados no gráfico da figura 5.54. A curva de calibração utilizada foi a do elemento ferro, já que os pigmentos analisado eram a base de ferro. Analisando os pontos inseridos no gráfico, verifica-se que os pontos das amostras de números (1) a (7), encontram-se bem próximos a curva de calibração, indicando assim, que os pigmentos à base de ferro encontram-se na camada superior dos artefatos.

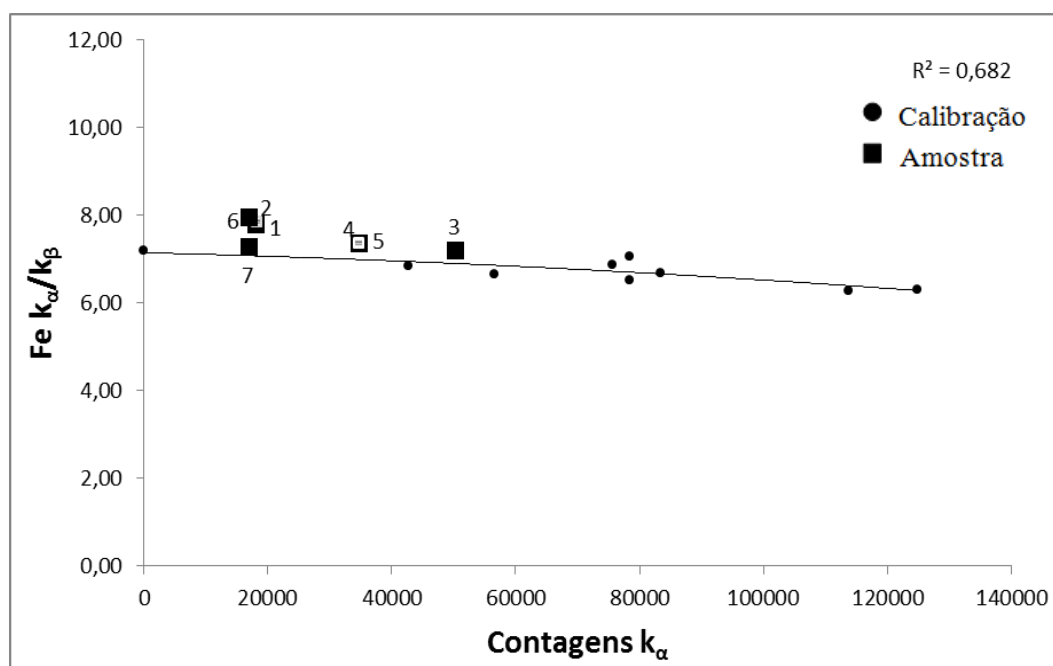


Figura 5.54. Curva de calibração do ferro com os pontos das amostras do antigo Egito.

5.15 Mesa de posicionamento automático

No desenvolvimento da mesa de posicionamento automático foram utilizados quatro unidades de *PillowBlock*, que serve como rolamento linear, este facilita o movimento linear dando estabilidade e também servindo como mancal de sustentação da plataforma. A castanha transforma o movimento rotativo em movimento linear. Foram utilizados também duas guias lineares e um fuso de 2mm (Figura 5.55). O rolamento utilizado funciona como mancal de sustentação do fuso, foram fixados em um suporte de alumínio. Todas as peças foram confeccionadas com torno e fresa.

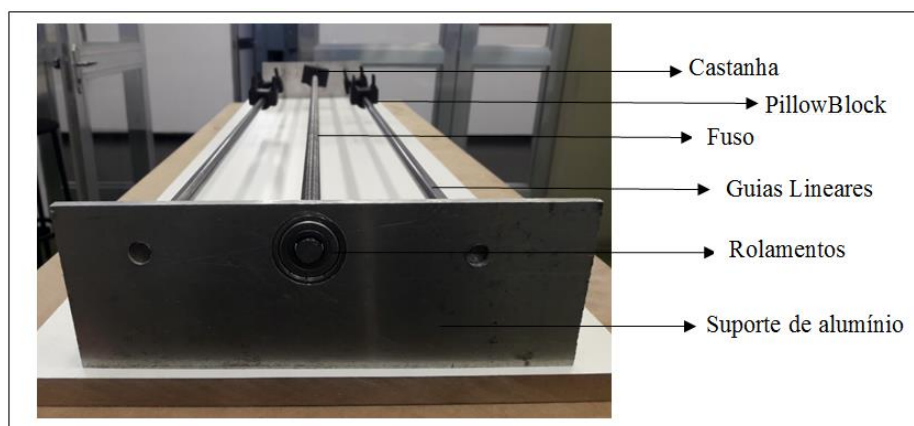


Figura 5.55. Fuso, guias lineares, rolamentos, suporte de alumínio castanha e *PillowBlock*.

Os acoplamentos foram utilizados para acoplar os motores de passo com o fuso. A trava do eixo da guia linear foi utilizada como mancal de sustentação da guia linear (Figura 5.56).

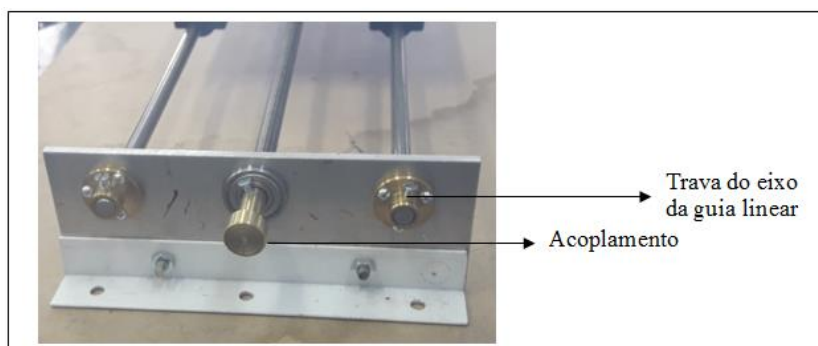


Figura 5.56. Acoplamento e trava do eixo da guia linear.

A mesa foi construída com a base de madeira e as pernas de metal. A base de madeira possui 1,07 m comprimento x 0,41 m de largura e a mesa tem 1 m de altura. A medida entre os suportes de alumínio que estão sobre a mesa, é cerca de 0,95 m de comprimento. (Figura 5.57).

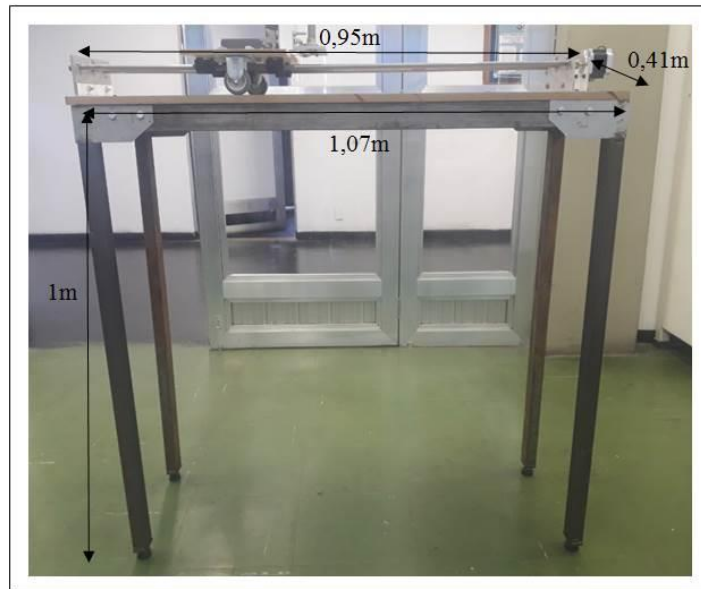


Figura 5.57. Dimensões da mesa de posicionamento automático.

O equipamento portátil de Fluorescência de raios X se desloca nos três eixos: X, Y e Z. A base que sustenta o Equipamento possui 0,37 m x 0,37 m. O equipamento pode se deslocar verticalmente até cerca de 0,95 m (Figura 5.58).

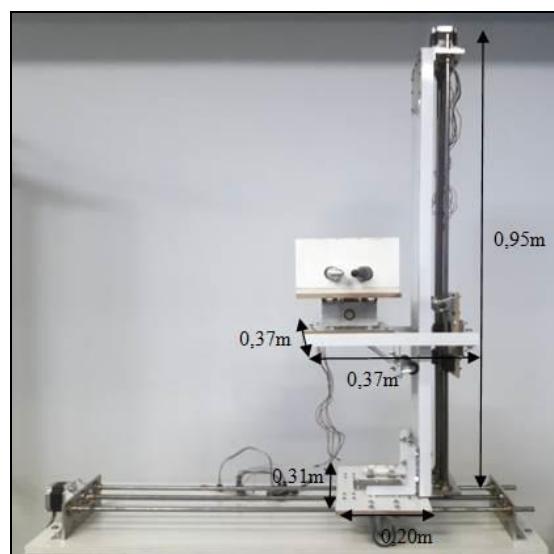


Figura 5.58. Dimensões dos eixos.

Foi utilizada uma fonte 127V, operando a 12V e cerca de 4A. Utilizando como sistema de controle um micro controlador *atmel* 328P (arduíno nano), embarcado em um *CNC Shield*, o qual realiza uma elevação de potência, para controle dos motores de passo, através do Circuito integrado A4988 (Figura 5.59). Foi inserido um laser entre o raios X e o detector para focar no ponto a ser analisado.

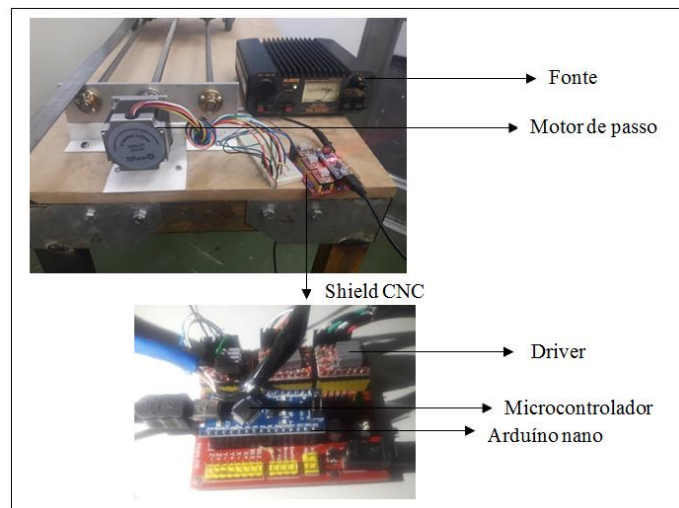


Figura 5.59. Fonte, motor de passo e CNC *Shield*.

Foi desenvolvido um firmware, chamado de Posicionador Cartesiano, para controlar o deslocamento dos eixos (Figura 5.60). O funcionamento é através de setas que quando clicadas, o sistema de Fluorescência de raios X, se desloca nos eixos X, Y e Z.

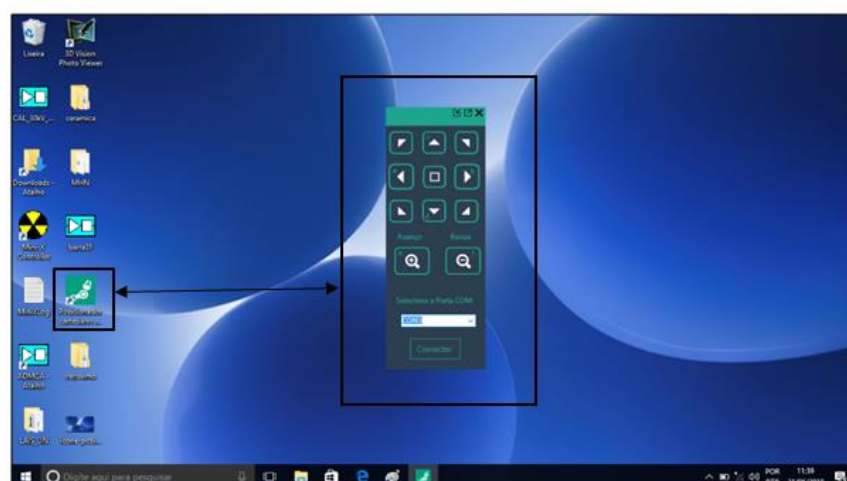


Figura 5.60. Área de trabalho com o ícone do programa posicionador cartesiano e o software aberto.

Para programação foi utilizado o IDE do arduino, versão 1.8.5. E desenvolveu-se um fluxograma para facilitar a compreensão do funcionamento da mesa (Figura 5.61). Inicialmente é verificado o recebimento de comandos fornecidos pelo *Firmware*, Posicionador cartesiano, sendo confirmados os comandos recebidos, vai existir uma conversão desses comandos em movimentos, que faz a mesa se deslocar no eixo escolhido, caso não tenha sido enviado comandos, não existe ação, e retorna ao início a espera de novos comandos, sendo assim um ciclo de recebimento de comandos, conversão em movimentos.

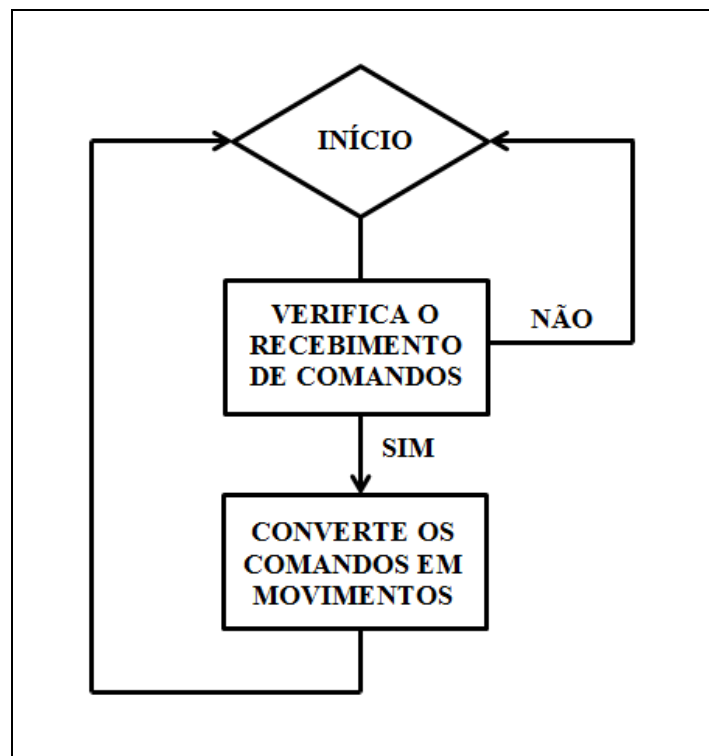


Figura 5.61. Fluxograma de funcionamento da mesa de posicionamento automático.

Anteriormente, não tinha como precisar o ponto analisado com a programação da mesa, porém, isto é possível porque ela também possui uma mira laser para indicar com mais precisão o ponto que está sendo analisado.

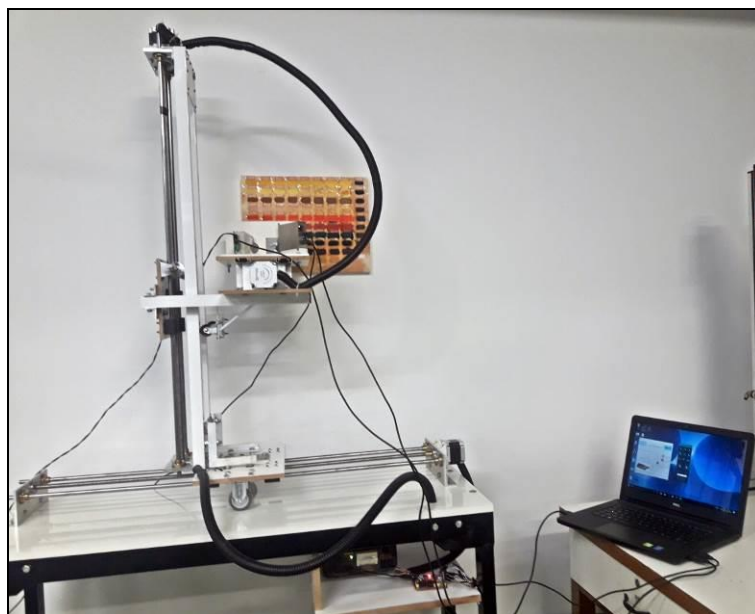


Figura 5.62. Análise da tela com a mesa de posicionamento.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Neste trabalho pretendeu-se auxiliar em dois aspectos problemáticos da técnica de XRF quando aplicada na análise de pigmentos em quadros, o primeiro foi a questão da localização dos pigmentos em suas respectivas camadas pictóricas numa pintura, tendo em vista que, a partir da simples observação dos espectros de XRF isto é impossível, pois todas as camadas são detectadas pelo equipamento como uma única camada e análise de misturas. O segundo foi desenvolver uma mesa de posicionamento automático para o sistema de XRF do LIN e melhorar a questão do posicionamento do equipamento em relação ao material a ser analisado e otimizar o tempo das análises.

Para atingir estes objetivos, foi utilizado um sistema portátil de EDXRF da Amptek, para analisar dezenas de amostras criadas contendo diversas camadas e misturas de diversos pigmentos comerciais e de períodos históricos, estes aplicados sobre tela. Fora empregado técnicas convencionais de pintura de forma a simular as condições reais encontradas durante a análise de um quadro. Um microscópio óptico foi utilizado para visualizar de forma ampliada as camadas e verificar a qualidade destas e algumas espessuras para posterior análise das amostras por EDXRF, os resultados foram satisfatórios.

Para verificar a aplicação das curvas de calibração criadas para determinação da localização das camadas foi aplicada a técnica $K\alpha/K\beta$ nos resultados dos espectros de XRF, dos artefatos do antigo Egito, que pertenceram ao acervo do Museu Nacional do Rio de Janeiro, concluiu-se que, com as curvas de calibração todos os pigmentos envolvidos a base de cobre e ferro foram devidamente localizados em suas respectivas camadas pictóricas, pois previamente sabíamos a posição destas. A aplicação destas curvas poderão ser utilizadas em diversas situações reais, bastando apenas conhecer a curva de calibração dos pigmentos que se deseja analisar, assim as diversas curvas de calibração construídas de vários pigmentos poderá servir de apoio para outros pesquisadores complementarem seus trabalhos, quando aplicarem somente a técnica de fluorescência.

Resumindo, este trabalho trata de uma nova abordagem para lidar com os resultados do EDXRF, obtendo mais informações dos espectros em relação a análise elementar comum. Pretende-se com este trabalho ajudar pesquisadores que trabalham com

a técnica EDXRF para obter resultados mais completos, especialmente no que diz respeito às camadas de pigmentos e sua localização numa estrutura de pintura.

A resolução destas questões auxiliam sobremaneira nos trabalhos futuros na área de arqueometria, pois permite que a maioria das análises envolvendo pigmentos sejam efetuadas de forma simples, não-destrutiva e *in situ*. A utilização de sistemas portáteis na arqueometria é de fundamental importância tendo em vista que muitos dos artefatos e obras estudadas apresentam grandes dimensões e não podem, portanto, ser transportados de seus locais de exibição até um laboratório para a realização das análises, além disto, a integridade destes objetos de caráter único e grande valor histórico-cultural tem que ser preservada, ao se optar por uma análise não-destrutiva, sem a necessidade de retirada de amostras.

Seguem-se algumas sugestões para trabalhos futuros:

i) Aperfeiçoar a mesa de posicionamento automático, onde o posicionamento seria realizado através de setas no computador, após o usuário achar a localização correta através de uma câmera de vídeo, que seria acoplada na base do equipamento, sendo possível realizar a leitura de uma determinada área, pois esta terá criado a matriz na obra que será analisada no computador.

ii) Realizar uma programação para a mesa de posicionamento automático, para que ela possa se deslocar fazendo uma varredura passo a passo de áreas determinadas de obras de artes, analisando ponto a ponto, e gerando um número muito grande de espectros para que possam ser feitos mapas elementares, sendo geradas imagens de elementos chaves, utilizando a técnica MA-XRF (STIJN *et al.*, 2018).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACETO, M., AGOSTINO, A., FENOGLIO, G., GULMINIE M., *et al.* “Non invasive analysis of miniature paintings: Proposal for an analytical protocol”, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 91, pp. 352– 359, 2012.

R. DE SOUZA, A., ALEXSANDER, C. P., DIEGO, D. U., *et al.* “A placa Arduino: uma opção de baixo custo para experiências de física assistidas pelo PC”, **Revista brasileira de ensino de física**, v. 33, n. 1, 1702, 2011.

ANJOS, M.J., **Análise de solos agrícolas por Fluorescência de Raios X por Dispersão em Energia**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2000 a.

ASSIS. “Aplicações de máquinas-ferramenta com prototipagem rápida e “engenharia reversa”, **Revista Produtos e serviços**, 2009.

DENECKERE, A., WALTER, S., MARINA, V. B., HELENA, W., ANNA, B., *et al.* “In situ investigations of vault paintings in the Antwerp cathedral”, **Spectrochimica Acta Part A**, v. 75, pp. 511–519, 2010.

APPOLONI, C.R., BLONSKI, M.S., PARREIRA, P.S., SOUZA, L.A.C. “Study of the pigments elementary chemical composition of a painting in process of attribution to Gainsborough employing a portable X-rays fluorescence system”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 580, pp. 710–713, 2007.

BARNETT, J.R., MILLER, S., PEARCE, E. “Colour and art: A brief history of pigments”, **Optics & Laser Technology**, v. 38, pp. 445 - 453, 2006.

BARONE, G., CRUPI, V., GALLI, S. *et al.* “Spectroscopic investigation of Greek ceramic artifacts”, **Journal of Molecular Structure**, v. 651-653, pp. 449-458, 2003.

BERKE, H. “The invention of blue and purple pigments in ancient times”, **Chemical Society Reviews**, v. 36, pp. 15-30, 2006.

BERSANI, D., BERZIOLI, M., CAGLIO, S., CASOLI, A., *et al.* “An integrated multi-analytical approach to the study of the dome wall paintings by Correggio in Parma cathedral”, **Microchemical Journal**, v. 114, pp. 80–88, 2014.

BIANCHETTI, P., TALARICO, F., VIGLIANO, M.G. *et al.* “Production and characterization of Egyptian blue and Egyptian green frit”, **Journal of Cultural Heritage**, v. 1, pp. 179–188, 2000.

BRANCAGLION JR., A. "From Egypt To Brazil: An Egyptian Colletion In Rio de Janeiro". In: ELDAMATI, Mahmoud & TRAD, Mai (eds.). Egyptian Museum Collections Around the World. Studies for the Centennial of the Egyptian Museum, Cairo. *Cairo: Supreme Council of Antiquities*, pp. 155-162, 2002.

CABRAL, J.M.P. “História breve dos pigmentos: 3 – Das Artes Grega e Romana”, **Química: Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 82, pp. 57-64, 2001.

CABRAL, J.M.P. “História breve dos pigmentos: 4 – Das Artes da Idade Média (2.^a Parte)”, **Química: Boletim da Sociedade Portuguesa de Química**, v. 104, pp. 39-50, 2007.

CALZA, C.F. **Desenvolvimento de sistema portátil de fluorescência de raios X com aplicações em arqueometria**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2007.

CALZA, C., ANJOS, M.J., BUENO, M.IM.S., *et al.* “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, **X-Ray Spectrometry**, v. 36, n. 5, pp. 348-354, 2007a.

CALZA, C., ANJOS M.J., MENDONÇA DE SOUZA, S.M.F., BRANCAGLION JR., A, LOPES R.T. “X-ray microfluorescence analysis of pigments in decorative paintings from the sarcophagus cartonnage of an Egyptian mummy”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 263, pp. 249–252, 2007.

CALZA, C., ANJOS M.J., *et al.* “XRF applications in archaeometry: analysis of Marajoara pubic covers and pigments from the sarcophagus cartonage of an Egyptian mummy”, **X-Ray Spectrometry**, v. 36, pp. 348–354, 2007.

CALZA, C. “Fluorescência de raios X aplicada à análise de bens culturais”, **Boletim Eletrônico da ABRACOR**, Número 1, pp. 20-26, Junho 2010.

CALZA, C., OLIVEIRA, D.F., FREITAS, R.P., *et al.* “ Analysis of sculptures using XRF and X-ray radiography”, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 116, pp. 326–331, 2015.

CASTRO. **Análise de artefatos do antigo Egito utilizando fluorescência de raios X**. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.

ČECHÁK, T., MUSÍLEK, L., TROJEK, T., KOPECKÁ, I. “Application of X-Ray Fluorescence Analysis in Investigations of Historical Monuments”, **Acta Polytechnica**, v. 45, n. 5, 2005.

CESAREO, R., HANSON, A.L., GIGANTE, G.E., *et al.* “Interaction of keV Photons with Matter and New Applications”, **Physics Reports**, v. 213, n. 3, pp. 117-178, 1992.

CESAREO, R., BRUNETTI, A. "X-ray fluorescence analysis of 19th century stamps", **X-Ray Spectrometry**, v. 37, pp. 260–264, 2008.

CESAREO, R., MARCIA., RIZZUTTO., ANTONIO BRUNETTI., *et al.* “Metal location and thickness in a multilayered sheet by measuring $K\alpha/K\beta$, $L\alpha/L\beta$ and $L\alpha/L\gamma$ X-ray ratios”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 267, pp. 2890–2896, 2009.

CESAREO, R., BUSTAMANTE, A., CALZA, C. *et al.* "Energy-dispersive X-ray fluorescence analysis of a pre-Columbian funerary gold mask from the Museum of Sicán, Peru", **X-Ray Spectrometry**, v. 39, pp. 122-126, 2010.

CESAREO, R., CALZA, C., ANJOS, M.J. *et al.* "Pre-Columbian alloys from the royal tombs of Sipán: energy dispersive X-ray fluorescence analysis with a portable equipment", **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, pp. 525-528, 2010.

CESAREO, R., JOAQUIM T. DE ASSIS., CLODOALDO ROLDAN., *et al.* “Multilayered samples reconstructed by measuring Ka/Kb or La/Lb X-ray intensity ratios by EDXRF”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 312, pp. 15-22, 2013.

CHEVALLIER, P., RICORDEL, I., MEYER, G. “Trace element determination in hair by synchrotron x-ray fluorescence analysis: application to the hair of Napoleon I”, **X-Ray Spectrometry**, v. 35, pp. 125-130, 2006.

CHRISTIAN, G.D. **Analytical Chemistry**. 5ed. New York, John Wiley & Sons, 1994.

CLARK, R.J.H., GIBBS, P.J. “Non-Destructive In Situ Study of Ancient Egyptian Faience by Raman Microscopy”, **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n. 2-3, pp. 99-103, 1997.

CLARK, R.J.H. “Pigment identification by spectroscopic means: an arts/science interface”, **Comptes Rendus Chimie**, v. 5, pp.7-20, 2002.

DE BOER, D.K.G. “Calculation on X-Ray Fluorescence Intensities from Bulk and Multilayer Samples”, **X-Ray Spectrometry**, v.19, pp. 145-154, 1990.

EISBERG, R., RESNIK, R.. **Física Quântica, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**, 7 ed. Rio de Janeiro, Campus, 1988.

FRANQUELO, M.L., DURAN, A., CASTAING, J., ARQUILLO, D., PEREZ-RODRIGUEZ, J.L. “XRF, μ -XRD and μ -spectroscopic techniques for revealing the composition and structure of paint layers on polychrome sculptures after multiple restorations”, **Talanta**, v. 89, pp. 462– 469, 2012.

FREITAS, R. P., CALZA, C., *et al.*, “EDXRF and multivariate statistical analysis of fragments from Marajoara ceramics”, **X-Ray Spectrometry**, v. 39, pp. 307-310, 2009.

FREITAS, R., FILIPE, A.C., VALTER, S.F., *et al.* “Analysis of 19th century ceramic fragments excavated from Pirenópolis (Goiás, Brazil) using FT-IR, Raman, XRF and SEM”, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 193, pp. 432–439, 2018.

GUERRA, M.F. “Elemental analysis of coins and glasses”, **Applied Radiation and Isotopes**, v. 46, n. 6-7, pp. 583-588, 1995.

HAHN, O., OLTROGGE, D., BEVERS, H. “Coloured prints of the 16th century: nondestructive analysis on coloured engravings from Albrecht Dürer and contemporary artists”, **Archaeometry**, v. 46, pp. 273–282, 2004.

HEIN, A., DAY, P.M., ONTIVEROS, M.A.C. *et al.* “Red clays from Central and Eastern Crete: geochemical and mineralogical properties in view of provenance studies on ancient ceramics”, **Applied Clay Science**, v. 24, pp. 245- 255, 2004.

HRADIL, D., GRYGAR, T., HRADILOVA, J., *et al.* “Clay and iron oxide pigments in the history of painting”, **Applied Clay Science**, v. 22, pp. 223-236, 2003.

HUBBEL, J.H., TREHAN, P.N., NIRMAL, S. *et al.* “A Review, Bibliography, and Tabulation of K, L and Higher atomic Shell X-Ray Fluorescence Yields”, **journal of Physical Chemistry Ref. Data**, v. 23, n. 2, pp. 339-364, 1994.

HÜHNERFUB, K., VON BOHLEN, A., KURTH, D. “Characterization of pigments and colors used in ancient Egyptian boat models”, **Spectrochimica Acta Part B**, v.61, n.10-11, pp. 1224-1228, 2006.

JOKUBONIS, C., WOBRAUSCHEK, P., ZAMINI, S., *et al.* “Results of quantitative analysis of Celtic glass artifacts by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 58, pp. 627-633, 2003.

KLOCKENKÄMPER, R. **Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis**. Institut für Spectrochemie und Angewandte Spektroskopie, Dortmund Germany, v. 140, 1996.

KLOCKENKÄMPER, R., VON BOHLEN, A., MOENS, L. “Analysis of pigments and inks on oil paintings and historical manuscripts using Total Reflection X-Ray Fluorescence spectrometry”, **X-Ray Spectrometry**, v. 29, pp. 119-129, 2000.

LACHANCE, G. R., CLAISSE, F. **Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis: Theory and Application**. 1 ed. New York, John Wiley & Sons, 1955.

LETIZIA, B.; SILVIA, B., MARCO, G., *et al.* “Use of integrated non-invasive analyses for pigment characterization and indirect dating of old restorations on one Egyptioan coffin of the XXI dynasty”, **Microchemical Journal**, v. 138, pp. 122-131, 2018.

MAZZOCCHIN, G.A., AGNOLI, F., MAZZOCCHIN, S., *et al.* “Analysis of pigments from Roman wall paintings found in Vicenza”, **Talanta**, v. 61, pp. 565-572, 2003.

MAZZOCCHIN, G.A., RUDELLO, D., BRAGATO., *et al.* “A short note on Egyptian blue”, **Journal of Cultural Heritage**, v. 5, n^o. 1, pp. 129-133, 2004.

MCROBERTS MICHAEL. **Beginning Arduino**. 1 ed. Apress, 2011.

MIRTI, P., APPOLONIA, L., CASOLI, A., *et al.* “Spectrochemical and structural studies on a Roman sample of Egyptian blue”, **Spectrochimica Acta**, v. 51A, n^o.3, pp. 437-446, 1995.

MOIOLI, P., SECCARONI, C. “Analysis of art objects using a portable X-Ray Fluorescence spectrometer”, **X-Ray Spectrometry**, v. 29, pp. 48-52, 2000.

NEELMEIJER, C., BRISSAUD, I., CALLIGARO, T., DEMORTIER, G., HAUTOJARVI, A. “Paintings - a Challenge for XRF and PIXE Analysis”, **X-ray spectrometry**, v. 29, pp. 101–110, 2000.

OGATA, K. **Engenharia de Controle Moderno**. 5 ed. São Paulo: Pearson, 2011.

OLSSON, A.M.B., CALLIGARO, T., COLONART, S., *et al.* “Micro-PIXE analysis of an ancient Egyptian papyrus: Identification of pigments used for the “Book of Dead”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 181, pp. 707-714, 2001.

ORTEGA-AVILÉS, M., VANDENABEELE, P., TENORIO, D., *et al.* “Spectroscopic investigation of a ‘Virgin of Sorrows’ canvas painting: A multi-method approach”, **Analytica Chimica Acta**, v. 550, pp. 164-172, 2005.

PAGÈS-CAMAGNA, S., COLINART, S. “The Egyptian green pigment: its manufacturing process and links to Egyptian blue”, **Archaeometry**, v. 45, n^o. 4, pp. 637–658, 2003.

SAWCZAK, M., A. KAMIN’, SKA., G. RABCZUK., M. FERRETTI., *et al.* “Complementary use of the Raman and XRF techniques for non-destructive analysis of historical paint layers”, **Applied Surface Science**, v. 255, pp. 5542–5545, 2009.

ŠEFCŮ R., CHLUMSKÁ. Š., A.TŘEŠTÍKOVÁ, TROJEK. T., DRAGOUNOVÁ. L. “ Investigation of the panel painting of St Anne with the Virgin Mary and the Child Jesus using analytical and imaging methods”, **Applied Radiation and Isotopes**, v. 95, pp. 8–12, 2015.

SKOOG, D.A. ; LEARY, J.J. **Principles of Instrumental Analysis**. 4 ed. Fort Worth, Saunders College Publishing, 1992.

STIJN, L., PAOLA, R., LUCA, N., JOEN, J. “Non-invasive analysis of a 15th century illuminated manuscript fragment: point-based vs imaging spectroscopy”, **Microchemical Journal**, v. 138, pp. 162-172, 2018.

TROJEK, T., CECHAK, T., MUSÍLEK, L. “Techniques for depth heterogeneity identification in X-ray fluorescence”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 263, pp. 76–78, 2007.

TROJEK, T., CECHÁK, T., LADISLAV, M. “Recognition of pigment layers in illuminated manuscripts by means of Ka/Kb and La/Lb ratios of characteristic X-rays”, **Applied Radiation and Isotopes**, v. 68, pp. 871–874, 2010.

TROJEK, T., D.TROJKOVÁ. “Several approaches to the investigation of paintings with the use of portable X-ray fluorescence analysis”, **Radiation Physics and Chemistry**, v. 116, pp. 321-325, 2015.

UDA, M., SASSA S., YOSHIMURA, S., *et al.* “Yellow, red and blue pigments from ancient Egyptian palace painted walls”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 161-163, pp. 758-761, 2000.

UDA M. “In situ characterization of ancient plaster and pigments on tomb walls in Egypt using energy dispersive X-ray diffraction and fluorescence”, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 226, pp. 75-82, 2004.

VAN LOON, A., BOON, J.J. “Characterization of the deterioration of bone black in the 17th century oranjezaal paintings using electron-microscopic and micro-spectroscopic imaging techniques”, **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, pp. 1601-1609, 2004.

ZUCCHIATTI, A., BOUQUILLON, A., KATONA, I., *et al.* “The ‘Della Robbia blue’: a case study for the use of cobalt pigments in ceramics during the Italian Renaissance”, **Archaeometry**, v. 48, n. 1, pp. 131-152, 2006.

ANEXO A

História da descoberta e utilização de alguns pigmentos

A.1.Vermelhos

O vermelho ocre encontra-se entre os primeiros pigmentos utilizados pelo homem e pode ser encontrado em pinturas pré-históricas, como as existentes nas cavernas de Altamira (Espanha), Lascaux e Niaux (França) e na Serra da Capivara (PiauÍ) – que possui a maior concentração de sítios com pinturas rupestres do mundo. A palavra “ocre” deriva do grego *ochros* (amarelo). A cor amarela vem do óxido de ferro (III) monohidratado – $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – comumente encontrado na natureza, misturado com argila e sílica. O vermelho ocre podia ser facilmente encontrado em sua forma mineral (hematita - $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou produzido através do aquecimento do ocre amarelo (goetita), de forma a retirar-se a água do composto, obtendo-se o óxido de ferro anidro. Controlando-se o grau de aquecimento, era possível obter-se uma gama de tonalidades que variavam do amarelo ao vermelho escuro, passando pelo marrom. Devido à excelente permanência da cor e à abundância de matéria-prima, os ocre permanecem, ainda hoje, como os mais baratos dentre os pigmentos utilizados por artistas (BARNETT et al., 2006, HRADIL et al., 2003).

O realgar ($\alpha\text{As}_4\text{S}_4$) era um pigmento utilizado para obtenção de vermelhos brilhantes. Em sua forma mineral pode ser encontrado em depósitos de fontes termais, sublimação vulcânica e em alguns tipos de rochas calcárias e dolomitas. Este pigmento, entretanto, pode esmaecer facilmente e até mesmo descolorir completamente, sofrendo degradação fotoquímica e originando o Pararealgar ($\alpha\text{As}_4\text{S}_4$) – que apresenta coloração amarelo/laranja. Pode ocorrer, ainda, uma reação com o oxigênio do ar originando um composto branco: As_2O_3 . O realgar começou a ser utilizado no Egito a partir do Novo Império (1570 – 1080 a.C.), continuando em uso até o século XIX (HÜHNERFUB et al, 2006).

O pigmento vermillion (HgS) foi desenvolvido pelos chineses, cerca de 2000 anos antes de sua utilização pelos romanos, através da trituração, lavagem e aquecimento do mineral cinábrio. Um preparo alternativo, desenvolvido durante o século I d.C., envolvia misturar mercúrio com enxofre fundido e aquecer a mistura. O nome *vermillion* deriva do latim *vermiculus* (pequenos vermes) ou *vermis* (vermes), por causa do corante vermelho extraído do quermes (embora ele fosse um tipo de pulgão e não um verme, como

acreditavam os romanos). O vermillion era utilizado ainda como cosmético, pelas mulheres, aplicado nas maçãs do rosto e nos lábios para dar um tom avermelhado à pele. Durante o Império Romano, o cinábrio era minerado em Almadén, na Espanha, e extensivamente utilizado em pinturas decorativas em paredes, estátuas e ainda aplicado na pele dos gladiadores. A intensidade de sua cor garantiu sua utilização por artistas até o século XIX (BARNETT et al., 2006).

Os gregos desenvolveram o uso do vermelho de chumbo (Pb_3O_4), que podia ser manufaturado através do aquecimento de PbO . Este pigmento era conhecido pelos romanos como *minium*, derivado do mineral utilizado em sua manufatura, encontrado na região do rio Minius, no noroeste da Espanha. O vermelho de chumbo foi bastante utilizado nas iluminuras dos manuscritos medievais, de tal forma que os artistas que trabalhavam com *minium* ficaram conhecidos como *miniator* (miniaturistas) – aqueles que faziam *miniaturas*. O termo *miniaturas* era originalmente utilizado para as letras capitais vermelhas dos manuscritos, sendo eventualmente aplicado a pequenos caracteres e, posteriormente, a qualquer coisa que apresentasse dimensões reduzidas (BARNETT et al., 2006).

A.2.Azuís

Por volta de 3000 a.C., os egípcios criaram o primeiro pigmento sintético produzido pelo homem, o azul egípcio, que foi largamente utilizado durante a antiguidade, difundindo-se por toda a bacia do Mediterrâneo até o século 7 d.C (MAZZOCCHIN et al., 2004, PAGÈS-CAMAGNA et al., 2003). Este pigmento é bastante estável, resistente à luz e moderadamente tóxico. Nos dias atuais, ainda se observa seu frescor nas paredes de tumbas e templos que foram preservados. O azul egípcio ($\text{CaO} \cdot \text{CuO} \cdot 4\text{SiO}_2$) era obtido na sua forma natural o mineral cuprorivaite ou a partir da mistura de um composto de cálcio (carbonato, sulfato ou mesmo hidróxido) com óxido de cobre (ou malaquita) e areia (sílica). A mistura era aquecida produzindo um tipo de vidro colorido, o qual, por sua vez, era moído até se transformar em pó. Este último era adicionado à cola animal, de forma a facilitar sua utilização na pintura de superfícies (BARNETT et al., 2006).

A azurita ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) é um composto mineral de carbonato de cobre, um pigmento azul-esverdeado que ocorria naturalmente no Egito, na sua forma mineral, associado com a malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$). Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia. Era utilizado, juntamente com a malaquita, pelas mulheres como maquiagem

(para colorir as pálpebras). Na Europa, estes pigmentos foram bastante utilizados em pinturas entre os séculos XV e XVI sendo assim os pigmentos mais importantes durante a Idade Média e o Renascimento. O pigmento era produzido através da trituração e lavagem do mineral ou na forma artificial. (BARNETT *et al.*, 2006).

O azul ultramarino ($\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{S}_n$), obtido a partir do mineral *lapis-lazuli*, era utilizado no Afeganistão desde o século VI. Durante a Renascença, a cor azul era associada à pureza e o ultramarino era bastante utilizado em pinturas retratando a Virgem Maria. Para produzir o pigmento, a rocha de *lapis-lazuli* era triturada e misturada com cera, e posteriormente, os cristais de lazurita eram separados das impurezas, em um processo um tanto complexo. O fato de ser preparado a partir de uma pedra semipreciosa somado ao custo do processo de manufatura, acabou por tornar este pigmento mais caro que o ouro. O termo *ultramarino* surgiu somente por volta do século XIV, a fim de distingui-lo da azurita, referindo-se ao fato de que o pigmento era importado do norte do Afeganistão, através do mar. Em 1824, em Paris, foi oferecido um prêmio de seis mil francos a quem conseguisse produzir ultramarino sintético a um custo de menos de trezentos francos por quilo. Somente quatro anos depois, Jean Baptiste Guimet conseguiu sintetizar o pigmento, a um custo de quatrocentos francos por quilo. Este pigmento ficou conhecido como ultramarino francês, sendo quimicamente idêntico ao *lapis-lazuli*, e rapidamente tornou-se uma coloração bastante popular entre os artistas (BARNETT *et al.*, 2006, CABRAL *et al.*, 2007).

O azul da Prússia – o primeiro pigmento moderno produzido em laboratório - foi descoberto em 1704 pelo colorista Diesbach de Berlim, enquanto ele tentava produzir laca vermelha utilizando carbonato de potássio e uma base como substrato. Ao utilizar um banho contaminado com gordura animal, ele acidentalmente obteve um pigmento púrpura que, posteriormente, se tornou azul. Este pigmento ficou conhecido como azul da Prússia e foi disponibilizado para os artistas a partir de 1724, tornando-se extremamente popular. Sua composição química é $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{--}16\text{H}_2\text{O}$ (BARNETT *et al.*, 2006, ORTEGA-AVILÉS *et al.*, 2005).

Esmalte é uma substância que apresenta composição química variável, um tipo de vidro contendo cobalto de fórmula $\text{Co}(\text{SiO}_2)_n$. O esmalte era utilizado de forma moderada na antiguidade, tendo sido empregado como pigmento somente no final da Idade Média. O pigmento esmalte ($\text{Co.O.n SiO}_2 (+ \text{K}_2\text{O} + \text{Al}_2\text{O}_3)$) era produzido de forma similar ao vidro, obtido a partir do aquecimento de uma mistura de quartzo, carbonato de potássio e cloreto de cobalto (BARNETT *et al.*, 2006, BERKE *et al.*, 2006).

Embora o cobalto tenha sido isolado apenas em 1735, pelo químico sueco George Brandt, os minerais de cobalto eram utilizados para produzir pigmentos azuis desde a antiguidade e, particularmente, para a obtenção de vidros coloridos. Existem controvérsias quanto à data e ao responsável pela obtenção do pigmento. Algumas fontes citam Leithner de Viena como tendo desenvolvido o arseniato de cobalto antes de 1775. Em 1777, Gahn e Wenzel obtiveram aluminato de cobalto, durante suas pesquisas com compostos de cobalto. A maioria das fontes cita Louis Jacques Thénard como o inventor do azul de cobalto ($\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), desenvolvido a partir da observação do processo de fabricação de porcelana em Sévres, entre 1803 e 1804. A produção do pigmento em escala comercial iniciou-se na França em 1807 (ZUCCHIATTI *et al.*, 2006).

Embora o azul cerúleo ($\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$) tenha sido introduzido por Höpfner por volta de 1821, somente a partir de 1860 - com sua reintrodução na Inglaterra por George Rowney - o pigmento foi disponibilizado comercialmente. Seu nome é derivado do latim *caeruleum* (da cor do céu). O termo *caeruleum* foi utilizado durante a Antiguidade Clássica para descrever diversos tipos de pigmentos azuis (CLARK *et al.*, 2002).

A.3. Verdes

O verde egípcio ($(\text{Ca,Cu})_3\text{Si}_3\text{O}_9$) foi desenvolvido pelos egípcios logo após o azul egípcio, por volta de 3000 a.C., apresentando os mesmos elementos químicos e uma coloração turquesa. Por um longo tempo, estes dois pigmentos foram confundidos, embora a forma natural do azul egípcio seja o mineral cuprorivaite e, a do verde egípcio, a parawollastonita (BLANCHETTI *et al.*, 2000, PAGÈS-CAMAGNA *et al.*, 2003).

A malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$) é um mineral de carbonato de cobre básico, que é quimicamente similar à azurita. Ocorria naturalmente no Egito, na forma mineral, sendo triturada e lavada para produzir o pigmento.

Sua utilização iniciou-se a partir da IV Dinastia, sendo muito encontrada em pinturas decorativas nas tumbas de nobres e faraós. Era utilizada, assim como a azurita, para colorir as pálpebras das mulheres. A malaquita foi bastante utilizada na pintura européia, entre os séculos XV e XVI, podendo ser encontrada, ainda, em pinturas chinesas dos séculos IX-X (BARNETT *et al.*, 2006).

O verdigris ou verdete ($\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$) era bastante utilizado na antiguidade, não somente como pigmento mas também como cosmético e medicamento. Era produzido expondo-se placas de cobre a vapores de ácido acético (vinagre). Muitas vezes era

empregado como substituto para a malaquita, por não apresentar problemas de alteração ou esmaecimento da coloração. Este pigmento teria sido um dos verdes preferidos nos primeiros tempos da pintura a óleo na Itália. Entretanto, sua maior aplicação foi nas iluminuras medievais, sendo utilizado, algumas vezes, misturado com outros colorantes como o açafrão e o extrato verde de bagas maduras de espinheiro (CABRAL et al., 2007).

O pigmento terra verde ($K[(Al^{III}, Fe^{III})(Fe^{II}, Mg^{II})], (AlSi_3, Si_4)O_{10}(OH)_2$) pode ser obtido a partir de dois minerais: celadonita e glauconita. A celadonita ocorre em pequenas quantidades como uma substância relativamente pura em cavidades vesiculares ou fraturas em rochas vulcânicas, associadas com zeólitas. A glauconita, menos pura, embora mais largamente distribuída, é frequentemente encontrada na forma de pequenas pastilhas esverdeadas em rochas sedimentares de origem marinha (“areia verde”). Diferenças qualitativas entre as fontes naturais têm sido reconhecidas desde a antiguidade. Na Idade Média, este pigmento foi utilizado principalmente na pintura à têmpera sob a camada de carnação. Na pintura a óleo, o uso de terra verde alternava-se com os verdes à base de cobre, o que explica sua ausência nas primeiras pinturas flamengas e seu lento desaparecimento após a Renascença. No resto da Europa, em contraste com a Inglaterra, o pigmento foi extensivamente utilizado entre os séculos XVII e XIX (HRADIL et al., 2003).

O verde de cobalto ($CoO.nZnO$) foi desenvolvido pelo químico sueco Rinmann, em 1780, combinando óxidos de zinco e cobalto com um carbonato alcalino e aquecendo a mistura. Os artistas, entretanto, não apreciavam o pigmento, por achá-lo muito fraco.

Os pigmentos verdes contendo cromo somente começaram a ser utilizados a partir do século XIX. Em 1797, um químico parisiense, Louis Nicholas Vauquelin, isolou o cromato de chumbo natural (crocoíta) e o denominou “cromo” devido à gama de tons que se podiam derivar do mesmo. O óxido de cromo verde (Cr_2O_3) foi inicialmente produzido em 1809 e utilizado de forma um tanto limitada até 1820, quando uma substancial jazida de cromo foi encontrada na América do Norte, dando início a uma produção em larga escala (HAHN et al., 2004).

Viridian ($Cr_2O_3.2H_2O$) foi descoberto como pigmento em 1838 e o processo de sua manufatura foi patenteado por Guinet em 1859 ((HAHN et al., 2004). Sua excelente permanência possibilitou que viesse a substituir todos os outros verdes, antigos e modernos. O nome *viridian* vem do latim *viridis* (verde).

O verde de Scheele ($Cu(AsO_2)_2$) foi descoberto pelo sueco Carl Wilhelm Scheele em 1775. O pigmento era preparado dissolvendo-se sulfeto de arsênio e carbonato de potássio

em água e aquecendo-se. Em seguida, adicionava-se lentamente uma solução de sulfato de cobre. O precipitado formado era lavado e aquecido. O verde de Scheele era mais brilhante e durável que pigmentos verdes à base de carbonato de cobre. Entretanto, costumava escurecer em presença de compostos contendo enxofre.

O verde esmeralda ($\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)$) foi desenvolvido no intuito de aprimorar o verde de Scheele, tendo sido comercialmente produzido pela primeira vez, em 1814, na Alemanha. Era extremamente tóxico, sendo constituído por acetoarsenito, que apresenta uma coloração verde esmeralda brilhante, tendo sido utilizado até o século XX (década de 60). Alguns pesquisadores sustentam uma teoria de que a morte de Napoleão teria sido causada pelos vapores de arsênio provenientes do papel de parede do quarto (colorido com verde esmeralda) que lhe servia de prisão, na ilha de Santa Helena (BARNETT et al., 2006). De fato, um trabalho recente que realizou análises por SR-XRF, em fios de cabelo de Napoleão, encontrou altas concentrações de arsênio (CHEVALLIER et al., 2006).

A.4. Amarelos

O amarelo ocre encontra-se entre os pigmentos cuja utilização remonta à Pré-História. O nome "amarelo ocre" vem do grego *ochros* (amarelo), amarelo pálido. Pode ser encontrado em todo o mundo em vários tons podendo variar do amarelo para o marrom. É um pigmento permanente muito resistente a luz. Não tóxico. Pode ser encontrado em sua forma natural: o mineral goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$), ou ser obtido na forma artificial através da reação de sais de cobalto com o ácido acético e depois misturar a uma solução concentrada de nitrito de potássio. Sua cor é devida ao óxido de ferro monohidratado e é comumente encontrado misturado com argila e sílica (HRADIL et al., 2003).

O auripigmento (As_2S_3) é um sulfeto de arsênio e era utilizado para pinturas em tons de amarelo brilhante ou ouro. Os egípcios já utilizavam este pigmento por volta do século XVI a.C. Estudos recentes relatam sua utilização na tumba e no palácio de Amenhotep III, da XVIII Dinastia, (UDA et al., 2000, UDA, 2004) e, ainda, num papiro do “Livro dos Mortos”, datado da XIX Dinastia (OLSSON 2001). Foi ainda bastante utilizado em iluminuras medievais. O nome auripigmento vem do latim *auripigmentum*, em alusão ao tom amarelo dourado do mesmo. Podia ser obtido através do mineral (forma utilizada na antiguidade) ou através da fusão do arsênio, ou óxido de arsênio, com enxofre. A toxidez do composto possibilitou seu uso como inseticida na proteção de papiros

egípcios e, posteriormente, de manuscritos medievais. Deixou de ser utilizado no século XIX.

O amarelo de chumbo e estanho é um óxido de chumbo e estanho contendo, por vezes, silício. Foi descoberto por Jacobi, em 1940, em pinturas alemãs dos séculos XV e XVI, flamengas e holandesas dos séculos XVI e XVII, e, ainda, em pinturas italianas e boêmias do século XIV. Contudo, todas as tentativas realizadas no sentido de verificar a sua presença em obras posteriores a 1750, revelaram-se infrutíferas. Em 1968, Kühn descobriu duas variedades do pigmento às quais classificou como tipo I e tipo II. A variedade de tipo I, mais freqüente, possui a composição: Pb_2SnO_4 . A do tipo II trata-se de um composto contendo silício, correspondendo a: $\text{PbSn}_{0,76}\text{Si}_{0,24}\text{O}_3$. É interessante notar que, embora o óxido de chumbo e estanho tenha sido utilizado na antiguidade como opacificante de vidros e vidrados cerâmicos, os mais antigos exemplos conhecidos de pinturas contendo este pigmento foram painéis de Giotto pintados no início do séc. XIV, sendo a variedade presente, neste caso, a do tipo II. Esta variedade teria sido utilizada até a década de 1440, sendo substituída pela do tipo I, salvo raras exceções. Na primeira metade do século XVI, o amarelo de chumbo e estanho começou a ser substituído pelo amarelo de Nápoles (CABRAL et al., 2007).

O antimoniato de chumbo ($\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$), conhecido como amarelo de Nápoles, foi encontrado em faianças egípcias da XVIII Dinastia, em El-Amarna (CLARK *et al.*, 1997). É um dos mais antigos pigmentos produzidos sinteticamente. Trata-se de um pigmento opaco, obtido em sua forma natural a partir do mineral bindeimita. Durante a Idade Média, a utilização deste pigmento parece ter se limitado ao Mediterrâneo oriental, transferindo-se, durante o século XV, para Veneza, através da migração de artistas vidreiros. Foi somente durante a segunda metade do século XVIII que a produção deste pigmento começou a se desenvolver na Alemanha, França e Países Baixos. Era manufaturado, durante a Renascença, a partir do aquecimento de uma mistura de compostos de chumbo (como óxido ou nitrato) com antimônio (óxido ou sulfeto) ou, ainda, antimoniato de potássio. (BARNETT *et al.*, 2006).

O cádmio foi descoberto por Stromeyer em 1817 e os amarelos de cádmio (CdS) começaram a ser utilizados na Alemanha em 1829, na França em 1831, nos EUA em 1842 e na Inglaterra em 1846. O pigmento era produzido a partir do aquecimento de uma mistura de sulfeto de cádmio com uma solução acidificada de cloreto (ou sulfato) de cádmio e gás sulfídrico. Os tons variam do amarelo limão ao laranja escuro. Estes pigmentos tornaram-se bastante populares devido à sua ótima permanência, variedade de

tons, moderado poder colorante e alta opacidade, o que proporcionava às pinturas um bom poder de cobertura (BARNETT et al, 2006).

O amarelo indiano ($C_{19}H_{16}O_{11}Mg \cdot 5H_2O$) - euxantato de magnésio – era um pigmento orgânico, utilizado na Índia desde o século XV e descoberto pelos artistas ocidentais somente no século XIX. Era produzido a partir da urina de vacas alimentadas exclusivamente com folhas de manga. Este tipo de dieta deixava os animais fracos e doentes, de forma que esta prática foi banida no início do século XX, sob pressão dos hindus, que consideram as vacas como animais sagrados. O pigmento era preparado na forma de bolas amarelo-amarronzadas, que revelavam sua origem através do odor característico (BARNETT et al, 2006).

A.5. Marrons

O marrom ocre (Fe_2O_3) pode ser obtido através da goetita (amarelo ocre) parcialmente desidratada. Assim como o amarelo e o vermelho ocre, este pigmento tem sido utilizado desde a Pré-História. É um pigmento bastante resistente à luz e ao calor (HRADIL *et al.*, 2003).

O pigmento $Fe_2O_3 \cdot MnO_2$, em seu estado natural, é conhecido como umbra natural e, quando aquecido, torna-se um marrom mais escuro denominado umbra queimado. Era proveniente da região da Úmbria (Itália), embora também fosse minerado em Devon e Cornwall (Inglaterra). As tonalidades mais apreciadas são aquelas provenientes de Chipre. A palavra *umbra* vem do latim e significa “sombra” (BARNETT et al, 2006, HRADIL *et al.*, 2003).

Os italianos utilizavam, ainda, siena natural (Fe_2O_3 + argila, etc.), um tipo de ocre contendo ácido silícico, encontrado na Toscana e nas montanhas de Harz (Alemanha), o qual podia também ser calcinado para produzir siena queimado (BARNETT et al, 2006).

A.6. Negros

O negro de carbono foi usado como um pigmento desde tempos antigos. O pigmento é obtido por aquecimento da madeira, ou outros materiais vegetais, ou seja, a partir da calcinação de materiais orgânicos. Existe muita variação na nomenclatura a qual

reflete um método tradicional de produção de um determinado tipo de pigmento negro. Os mais importantes são: o negro de vinho e o negro de lamparina, este último tradicionalmente produzido através do recolhimento de fuligem - também conhecida como fumo - formada em lamparinas à óleo. Negro de fumo e de carvão são constituídos basicamente de carbono amorfo, enquanto os negros de marfim e de osso apresentam praticamente a mesma composição ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$) – a única diferença está na proporção Mg:Ca, que é de 1:8 no primeiro e de 1:18 no segundo (VAN LOON *et al.*, 2004).

A.7. Brancos

O carbonato de cálcio (CaCO_3) é encontrado na natureza sob a forma dos minerais aragonita (ortorrômbico) e calcita (romboédrico ou trigonal). Pigmentos brancos à base de cálcio vêm sendo utilizados desde o Egito antigo até os dias de hoje. Em Roma, eram bastante utilizados em pinturas murais, muitas vezes adicionados a outras cores para obter tons mais claros. É um pigmento bastante resistente a luz e não é um pigmento tóxico. (CABRAL *et al.*, 2001).

O gesso é uma forma mineral de sulfato de cálcio hidratado ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), utilizado desde a antiguidade como pigmento branco, mas principalmente como substrato (camada de preparação de pinturas, pinturas murais, sobre a cartongem de sarcófagos, etc.).

O processo de manufatura do branco de chumbo ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) foi desenvolvido pelos gregos, que colocavam tiras de chumbo com vinagre dentro de recipientes porosos, enterrando-os, em seguida, em esterco, de forma a gerar o calor necessário para acelerar a reação. Este processo, com alguns poucos refinamentos, continuou a ser utilizado até cerca de 1960. Este pigmento permaneceu como a coloração branca mais utilizada pelos artistas até o século XIX, quando surgiu o branco de zinco, e ainda é considerado o mais branco entre os pigmentos brancos. Era utilizado pelas mulheres, desde o período greco-romano até a Idade Média, como pó facial, quando ainda não se conheciam os efeitos nocivos do chumbo ao organismo (BARNETT *et al.*, 2006).

Embora o zinco tenha sido utilizado na manufatura do latão desde que a liga foi inventada, o metal somente foi isolado no século XV. O branco de zinco (ZnO) foi primeiro produzido, em pequenas quantidades, como um pigmento artificial por Courtois

em 1780, em Dijon. Devido ao seu alto custo, só começou a ser largamente utilizado a partir de 1835 (BARNETT et al, 2006, HAHN et al. 2004).

O titânio foi descoberto em 1791, combinado em um mineral. Em 1795 foi identificado seu óxido no rutilo, e o novo elemento recebeu seu nome em referência aos titãs da mitologia grega. Somente após 1920, o branco de titânio (TiO_2) foi introduzido como pigmento para propósitos artísticos, quando foi descoberto um método de purificação economicamente viável. Rapidamente, este pigmento tornou-se bastante popular entre os artistas, substituindo os outros brancos (BARNETT et al, 2006). Baseando-se nesta cronologia de utilização, pinturas que apresentam branco de titânio em regiões de coloração branca não podem ser anteriores ao século XX, o que tem auxiliado bastante na identificação de falsificações. Entretanto, a presença de Ti em regiões coloridas, especialmente em tons terrosos, deve ser avaliada com cuidado, uma vez que os minerais hematita e goetita - a partir dos quais se pode obter amarelo, vermelho e marrom ocre - podem ser encontrados associados com rutilo (uma das formas minerais do TiO_2). A presença de Ti em pigmentos do antigo Egito e Roma tem sido relatada por alguns autores (UDA et al., 2002, CALZA et al., 2007).

ANEXO B

Artefatos do antigo Egito do Museu Nacional da UFRJ

B.1. Esquife de Sha-Amun-Em-Su

O esquife de Sha-Amun-Em-Su (Figura B.1) é da XXIII dinastia, cerca de 750 a.C. Possui cerca de 1,70 m de altura e foi confeccionado em madeira estucada e policromada, sendo procedente de Tebas, Egito (BRANCAGLION JR., 2002).



Figura B.1. Esquife de Sha-Amun-em-su.

B.2. Esquife de Hori

O Esquife de Hori (Figura B.2) é datado da primeira metade da XXI dinastia, cerca de 1100-1050 a.C. Possui 2,15 m de altura e pertence ao sacerdote de Amon da cidade de Karnak, Hori, sendo procedente de Tebas, Egito. O artefato foi confeccionado em madeira de sicômoro pintada e envernizada (BRANCAGLION JR., 2002).



Figura B.2. Esquife de Hori.

B.3. Esquife de Harsiese

O Esquife de Harsiese (Figura B.3) é datado da XXVI dinastia, cerca de 650-600 a.C. Possui 1,75 m de altura, tendo sido confeccionado em madeira policromada. Pertencente ao “Sacerdote de Amon de Karnak” Harsiese. Procedente de Tebas, Egito. Foram analisadas a parte interna e a parte lateral do esquife.



Figura B.3. Esquife de Harsiese

B.4. Esquife de Pestjef

O Esquife de Pestjef (Figura B.4) datado da XXV-XXVI dinastia, cerca de 700-650 a.C., possui 1,83m de altura, sendo pertencente ao “Sacerdote de Amun de Karnak” Pestjef. Procedente de Tebas (BRANCAGLION JR., 2002).



Figura B.4. Esquife de Pestjef

B.5. Máscara Funerária Dourada

As Máscaras douradas (Figura B.5) foram encontradas em múmias do último período da XXVI dinastia (Império Persa), aproximadamente 250 a.C., até a época greco-romana. A máscara mortuária retratada na figura 4.24 possui cerca de 28 cm, sendo datada do Período Ptolomaico, e foi confeccionada em cartonagem com douramento. (BRANCAGLION JR., 2002).



Figura B.5. Máscara dourada.

B.6. Fragmento de Esquife

O fragmento (Figura B.6), apresentando o mesmo estilo do esquife de Hori, foi confeccionado em madeira, recoberta por gesso, pintada e envernizada. Estima-se que seja datado da XX-XXI Dinastia, cerca de 1100-1050 a. C., sendo procedente de Tebas Ocidental. (BRANCAGLION JR., 2002).

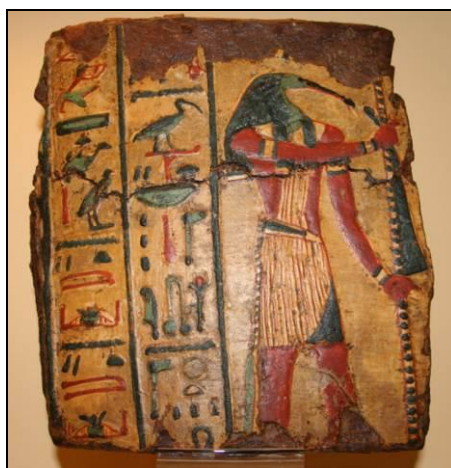


Figura B.6. Fragmento do esquife representando o deus Thoth.

ANEXO C

Tabela C.1. Pigmentos, cor característica, composição, forma mineral e período de utilização.

PIGMENTOS	COR	COMPOSIÇÃO	FORMA MINERAL	PERÍODO DE USO
Carbonato de cálcio (Crê)	branco	CaCO_3	calcita, aragonita	Antiguidade/ainda em uso
Gesso	branco	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	gipsita	Antiguidade/ainda em uso
Branco de chumbo ⁽¹⁾	branco	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	-	Antiguidade/séc. XX
Branco de osso	branco	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	-	Antiguidade/ainda em uso
Branco de zinco	branco	ZnO	-	1835/ainda em uso
Litopone	branco	$\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	-	1874/ainda em uso
Branco de titânio	branco	TiO_2	anatase, rutilo	1923-47 ⁽²⁾ /ainda em uso
Amarelo ocre	amarelo	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{argila} + \text{sílica}$	goetita	Pré-História/ainda em uso
Auripigmento	amarelo	As_2S_3	ouropigmento	Séc. XVI a.C./séc. XIX
Massicote	amarelo	PbO (ortorrômbico)	massicote	Antiguidade/séc. XX
Amarelo de chumbo e estanho	amarelo	[I] Pb_2SnO_4 [II] $\text{PbSn}_{0,76}\text{Si}_{0,24}\text{O}_3$	-	Séc. XIV/ainda em uso
Amarelo de Nápoles	amarelo	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_4)_2$	bindeimita	1500 a.C./ainda em uso
Amarelo de bário	amarelo	BaCrO_4	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de cromo	amarelo	PbCrO_4 ou $\text{PbCrO}_4 \cdot 2\text{PbSO}_4$	crocoíta	1809/ainda em uso
Amarelo de estrôncio	amarelo	SrCrO_4	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de zinco	amarelo	ZnCrO_4	-	início séc. XIX/ainda em uso
Amarelo de cádmio	amarelo	CdS	greenockita	1845/ainda em uso
Amarelo de cobalto	amarelo	$\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$	-	1861/ainda em uso
Amarelo indiano	amarelo	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_{11}\text{Mg} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-	Séc. XV/início séc. XX
Laranja de cromo	laranja	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	-	1809/séc. XX
Laranja de cádmio	laranja	$\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ ou CdS	-	séc. XIX/ainda em uso
Realgar	vermelho	As_4S_4	realgar	1500 a.C./séc. XIX
Litargírio	vermelho	PbO (tetragonal)	litargírio	Antiguidade/séc. XX
Vermelho de chumbo	vermelho	Pb_3O_4	minium	Antiguidade/séc. XX
Vermelho ocre	vermelho	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{argila} + \text{sílica}$	hematita	Pré-História/ainda em uso

Vermilion	vermelho	HgS	cinábrio	Antiguidade/séc. XIX
Vermelho de cromo	vermelho	PbCrO ₄ .Pb(OH) ₂	-	início do séc. XIX/séc. XX
Vermelho de cádmio	vermelho	CdSe	-	1910/ainda em uso
Marrom ocre	marrom	Fe ₂ O ₃ .H ₂ O + argila + sílica	goetita	Pré-História/ ainda em uso
Siena	marrom	Fe ₂ O ₃ + argila, etc.	-	Antiguidade/ainda em uso
Umbra	marrom	Fe ₂ O ₃ .MnO ₂	-	Pré-História/ainda em uso
Verde egípcio	verde	(Ca,Cu) ₃ Si ₃ O ₉	parawollastonita	3000 a.C./séc. VII d.C.
Malaquita	verde	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	malaquita	Antiguidade/séc. XVI
Verdigris (verdete)	verde	Cu(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .2Cu(OH) ₂	-	Antiguidade/séc. XVII
Terra verde	verde	K[(Al ^{III} , Fe ^{III})(Fe ^{II} , Mg ^{II})], (AlSi ₃ ,Si ₄)O ₁₀ (OH) ₂	celadonita glauconita	Antiguidade/ainda em uso
Verde de Scheele	verde	Cu(AsO ₂) ₂	-	1775/séc. XX
Verde esmeralda	verde	Cr ₂ O ₃ .2H ₂ O	-	1814/séc. XX
Verde de cobalto	verde	CoO.nZnO	-	1780/ainda em uso
Óxido de cromo	verde	Cr ₂ O ₃	-	1820/ainda em uso
Viridian	verde	Cr ₂ O ₃ .2H ₂ O	-	1838/ainda em uso
Verde intenso permanente	verde	Cr ₂ O ₃ .2H ₂ O + BaSO ₄	-	Após metade séc. XIX
Verde de ftalocianina	verde	Cu(C ₃₂ H _{16-n} Cl _n N ₈)	-	1938/ainda em uso
Azul egípcio	azul	CaO.CuO.4SiO ₂	cuprorivaite	3000 a.C./séc. VII d.C.
Azurita	azul	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	azurita	Antiguidade/séc. XVIII
Azul ultramarino (natural) Ultramarino francês (sintético)	azul	Na ₈ [Al ₆ Si ₆ O ₂₄]S _n	lazorita	Séc. VI /1828 (natural) 1828/ainda em uso (sintético)
Esmalte	azul	Co.O.n SiO ₂ (+ K ₂ O + Al ₂ O ₃)	-	Final da Idade Média/séc. XIX
Azul da Prússia	azul	Fe ₄ [Fe(CN) ₆]3.14-16H ₂ O	-	1704/ainda em uso
Azul de cobalto	azul	CoO.Al ₂ O ₃	-	1807/ainda em uso
Azul cerúleo	azul	CoO.n SnO ₂	-	1860/ainda em uso
Azul de manganês	azul	Ba(MnO ₄) ₂ + BaSO ₄	-	1907/ainda em uso
Azul de ftalocianina	azul	Cu(C ₃₂ H ₁₆ N ₈)	-	1936/ainda em uso
Azul de vanádio	azul	ZrSiO ₄ (V(IV))	-	1950/ainda em uso
Violeta de cobalto	violeta	Co ₃ (PO ₄) ₂ ou Co ₃ (AsO ₄) ₂	-	1859/ainda em uso

Violeta de manganês	violeta	$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	-	1868/ ainda em uso
Negro de fumo/Negro de carvão	negro	C	-	Antiguidade/ainda em uso
Negro de marfim/Negro de osso	negro	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{C} + \text{MgSO}_4$	-	Antiguidade/ainda em uso
Óxido de ferro preto	negro	Fe_3O_4	magnetita	Antiguidade/ainda em uso
Dióxido de manganês	negro	MnO_2	pirolusita	Pré-História/ainda em uso

(1) PbO_2 e PbS são encontrados em obras de arte como produtos da decomposição de pigmentos de chumbo, principalmente do branco de chumbo.

(2) 1923 – anatase, 1947 – rutilo.